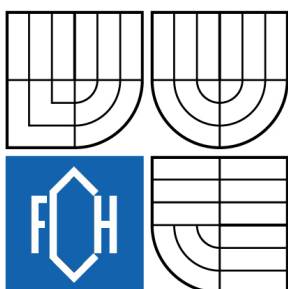




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ  
FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# VYUŽITÍ NĚKTERÝCH VELKOOBJEMOVĚ PRODUKOVANÝCH DRUHOTNÝCH SUROVIN K PŘÍPRAVĚ POJIV A KOMPOZITŮ NA BÁZI GEOPOLYMERŮ

UTILIZATION OF SOME MASSIVE PRODUCED BYPRODUCTS FOR PREPARATION  
OF GEOPOLYMER BASED BINDERS AND COMPOSITES

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

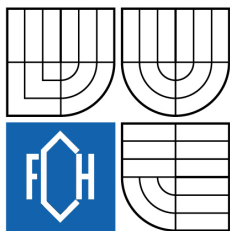
AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Bc. ONDŘEJ ECKL

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

doc. Ing. JAROMÍR HAVLICA, DrSc.

BRNO 2009



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	<b>FCH-DIP0319/2008</b>	Akademický rok: <b>2008/2009</b>
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	<b>Bc. Ondřej Eckl</b>	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí diplomové práce:	<b>doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.</b>	
Konzultanti diplomové práce:		

### Název diplomové práce:

Využití některých velkoobjemově produkovaných druhotných surovin  
k přípravě pojiv a kompozitů na bázi geopolymérů

### Zadání diplomové práce:

Vytipovat vhodné velkoobjemové druhotné suroviny především z energetického a hutnického průmyslu. Analyzovat jejich složení a na jeho základě navrhnout vhodnou korekci pro přípravu geopolymerních kompozitů cestou alkalické aktivace.

### Termín odevzdání diplomové práce: 22.5.2009

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

-----  
Bc. Ondřej Eckl  
Student(ka)

-----  
doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.10.2008

-----  
doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Tato práce se zabývá možnostmi využití některých druhotných surovin především z energetického a metalurgického průmyslu k přípravě pojivových systémů a kompozitů na bázi geopolymérů. Důraz je kladen přednostně na alkalickou aktivaci popílků z klasického a fluidního spalování uhlí, předmětem studia jsou rovněž strusky z ocelářského průmyslu. Jako alkalické aktivátory jsou používány roztoky sodných a draselných sloučenin, převážně hydroxidů a vodních skel. Dále je práce věnována vlivu koncentrace alkalických aktivátorů na jednotlivé druhotné suroviny.

## **ABSTRACT**

This work deals with possibilities usage of some secondary raw materials especially from power and metallurgical industry to preparing of binding systems and composites on basis of a geopolymers. Emphasis is in preference placed on alkali activation of fly ashes from classic and fluidized combustion of coal. The aims of a study are slags from steel industry as well. Such as alkali activators are used solutions of sodium and potassium chemicals, mainly hydroxides and water glasses. Further is the study devoted to influence of concentration alkali activators on particular secondary raw materials.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Geopolymery, pojiva, silikátové kompozity, alkalická aktivace, využívání sekundárních zdrojů, druhotné suroviny, vysokopeční struska, ocelářská struska, vysokoteplotní popílků, fluidní popílků

## **KEYWORDS**

Geopolymers, binders, silicate composites, alkali activation, byproducts, blast furnace slag, steelmaking slag, fly ash, fluid bed ash

ECKL, O. *Využití některých velkoobjemově produkovaných druhotných surovin k přípravě pojiv a kompozitů na bázi geopolymérů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 66 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

## Poděkování:

*Chtěl bych vyjádřit poděkování vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Jaromíru Havlicovi, DrSc., a konzultantovi této práce Ing. Tomáši Opravilovi za cenné rady a připomínky.*

## OBSAH

1	ÚVOD.....	6
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	7
2.1	Geopolymery .....	7
2.1.1	Alkalicky aktivované materiály v průběhu dějin.....	7
2.1.2	Alkalicky aktivované materiály.....	7
2.1.2.1	Vlastnosti a příprava geopolimerů.....	10
2.1.2.2	Reakční mechanismus alkalické aktivace.....	10
2.1.2.3	Alkalicko-křemičitá reakce.....	11
2.1.3	Alkalické aktivátory .....	13
2.1.3.1	Hydroxidy.....	13
2.1.3.2	Vodní sklo.....	14
2.2	Tuhé zbytky spalování uhlí.....	15
2.2.1	Produkty vysokoteplotního (klasického) spalování.....	15
2.2.2	Produkty fluidního spalování uhlí .....	17
2.3	Ocelářské strusky.....	21
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	23
3.1	Stanovení pevnosti v tahu za ohybu .....	23
3.2	Stanovení pevnosti v tlaku.....	24
3.3	Kalorimetrie.....	26
3.4	Rentgenová difrakční analýza .....	27
3.5	Stanovení velikosti částic .....	32
3.6	Příprava vzorků.....	34
3.6.1	Příprava zkušebních past a malt .....	34
3.6.2	Formování zkušebních směsí.....	35
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	36
4.1	Použité suroviny, přísady, příměsi a chemikálie .....	36
4.2	Označení připravených směsí.....	36
4.3	Testy na směsích aktivovaných hydroxidy.....	37
4.4	Testy na směsích aktivovaných sodným vodním sklem.....	38
4.5	Testy na směsích aktivovaných draselným vodním sklem.....	45
4.6	Možnosti přípravy malt z alkalickým pojivem na bázi druhotných surovin .....	52
4.6.1	Testy na maltách s matricí aktivovanou sodným vodním sklem.....	53
4.6.2	Testy na maltách s matricí aktivovanou sodným vodním sklem.....	57
4.7	Kalorimetrická měření.....	62
5	ZÁVĚR.....	64
6	POUŽITÁ LITERAURA .....	65

# 1 ÚVOD

Dnešní neutuchající průmyslový rozvoj spojený s urbanizací a neustálým rozvojem infrastruktury a lidských sídel si žádá nejen vysoké nároky na energii, ale také vývoj nových, dlouhodobě stálých stavebních produktů. Tyto nové materiály však v sobě musí spojovat nejen nynější přísné požadavky na co nejehospodárnější produkci, ale také ekologické aspekty s ohledem na trvale udržitelný rozvoj a snižování emisí skleníkových plynů. Nejen tyto okolnosti nás donutí využívat téměř veškeré produkty průmyslových a energetických výrob, které tímto mohou být vhodně využity v různých pojivových systémech pro rozmanité aplikace. V dnešní době stále velká část těchto hodnotných druhotných surovin končí bez užitku na deponiích, místo vhodného zpracování a tím i nahrazení přírodních materiálů, z nichž některých již začíná být citelný nedostatek.

Ve stavební průmyslu budou mít ještě nějakou dobu vedoucí postavení pojiva na bázi portlandského slinku podílející se nezanedbatelnou částí na emisích CO<sub>2</sub>. Požadovaný a nutný objem těchto pojiv lze zajistit i bez zvyšování produkce portlandského slinku a to promyšleným zásahem do sortimentu nabízených druhů cementů. Již dnes je patrný výrazný trend směřující ke zvýšení objemu produkovaných vícesložkových a směsných cementů s různým podílem druhotných surovin<sup>1</sup>.

Portlandský cement a pojiva na jeho bázi zná lidstvo necelá dvě století a proto je posuzování dlouhodobé stálosti těchto produktů v porovnání s maltami a pojivy používanými ve starověku velmi obtížné, neboť tato pojiva obstála zubu času po dobu minimálně desetinásobně vyšší. Srovnáním těchto pojiv jak z chemického tak i mineralogického hlediska získáváme informace o jejich složení a můžeme tedy říci, že starověká stavební pojiva obsahují také zeolitickou strukturu, která se vytváří postupnou přeměnou původně přítomných hydrátů a nese vedle vápence hlavní odpovědnost za současné pevnosti těchto látek. V klasických betonech nedochází k tvorbě zeolitů z důvodu nepřítomnosti sodné (draselné) složky, avšak při použití výchozích surovin jiného složení a původu a přidáním alkálií lze připravit pojiva, která obsahují novotvary zeolitického charakteru a také přinášejí jejich dobré užité vlastnosti<sup>2</sup>.

V současnosti se předpokládá podstatně vyšší uplatnění hodnotných druhotných surovin, a to buď jako příměsí do mnohých druhů cementů, jako samostatných složek do malt a betonů a v neposlední řadě také do bezslinkových kompozitů, které se v dnešní době uplatňují ve stále větší míře. Tato snaha o nahrazení původních přírodních surovin bude stále více podporována nutností snížení objemu emisí CO<sub>2</sub> a ekologickými aspekty využití odpadních produktů.

Nově přijatá opatření řeší ekonomické a ekologické problémy zároveň a potvrzují nezbytnost holistického přístupu k úsilí o řešení problémů trvale udržitelného rozvoje společnosti, v současnosti neúnosně plýtvající surovinami na úkor budoucích generací a zahlcující se odpady. Započatá restrukturalizace cementářského průmyslu proto směřuje k systému recyklujícímu odpady a energii<sup>1</sup>.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Geopolymery

#### 2.1.1 Alkalicky aktivované materiály v průběhu dějin

Z dnešního pohledu můžeme v podstatě rozlišit dvě zásadní dějinné kapitoly alkalicky aktivovaných materiálů. První z nich směřuje do období starých civilizací, které, dle důkazu dnešních výzkumů, alkalicky aktivované materiály hojně využívaly nejen pro tehdejší stavby, ale i pro tvorbu uměleckých předmětů, zde však nebylo využíváno k aktivaci louhů a vodních skel, ale především silně zásaditých bahen v kombinaci s nekvalitně páleným vápnem. Druhá kapitola již pohlíží na novodobý výzkum těchto materiálů a znovuoobjevení technologie geopolymérů a vůbec alkalicky aktivovaných materiálů obecně.

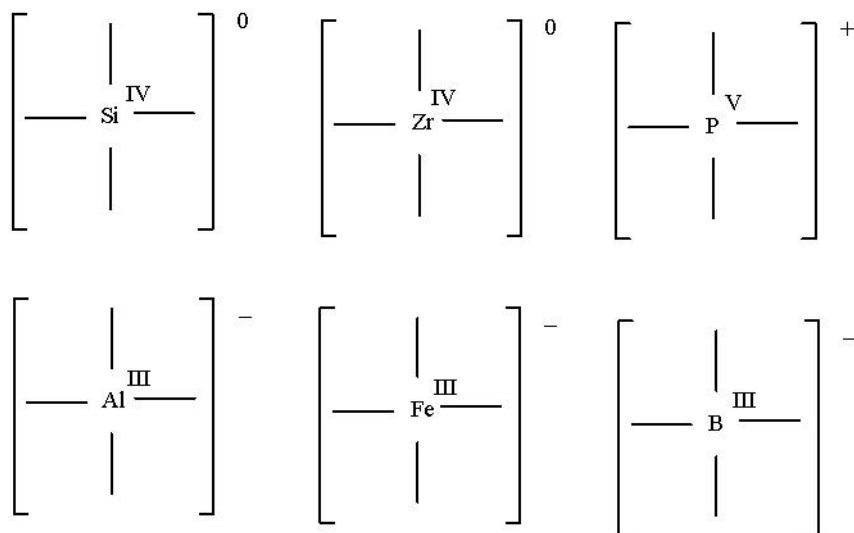
Novodobý výzkum v oblasti výroby alkalicky aktivovaných pojiv probíhá již od roku 1939. V roce 1959 navrhnul Glukhovskij možnost používání nových materiálů, které nazval „soil cements“. Byly to výsledky reakce mezi přírodními hlinitokřemičitanovými materiály nebo jejich alternativy (druhotné materiály) a alkalickými systémy. Glukhovskij zdůrazňoval rozdíl mezi kompozicí tradičního Portlandského cementu a základními horninotvornými minerály ze zemských usazenin. Glukhovskij byl prvním autorem, který zkoumal pojiva používaná na starých římských a egyptských stavbách<sup>3</sup>. Na jeho experimenty navázal Krivenko, který se dále zabýval alkalicky aktivovanou struskou.

Dalším z autorů zabývajících se alkalicky aktivovanými materiály je francouzský vědec prof. Joseph Davidovits, který právě v roce 1978 vyvinul a patentoval pojiva získaná alkalickou aktivací metakaolinu. Tyto cementy nazval „geopolymery“. Prof. Davidovits je také autorem teorie, že egyptské pyramidy nebyly vytvořeny z přírodního kamene, nýbrž z pojiva vyrobeného člověkem. Podle chemického a mineralogického rozboru uvedl, že bloky pyramid byly vytvořeny ze směsi vápencového písku s hydroxidem vápenatým, uhličitánem sodným a vodou.<sup>4</sup>

#### 2.1.2 Alkalicky aktivované materiály

Geopolymery můžeme nazvat i hlinitokřemičité materiály, které vznikají alkalickou aktivací a následnou polykondenzací. Jejich struktura je tvořena vhodně kombinovanými tetraedry s atomy především Al, Si, někdy i B, P, Zr či Fe. Záporný náboj tetraedrálních aniontů těchto prvků je pak kompenzován kationtem, jež poskytuje přidaná alkálie. Svým chemickým složením se podobají zeolitům, ale na rozdíl od zeolitů mají amorfni mikrostrukturu. Mikrostruktura a tedy i vlastnosti geopolymérů jsou ovlivněny molárním poměrem Na(K) : Si : Al vzniklého kompozitu. Nejvyšší pevnosti vykazují geopolymery s molárním poměrem  $1,2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{--}3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Některá výzkumná pracoviště však doporučují vyšší obsah oxidu křemičitého<sup>5</sup>.

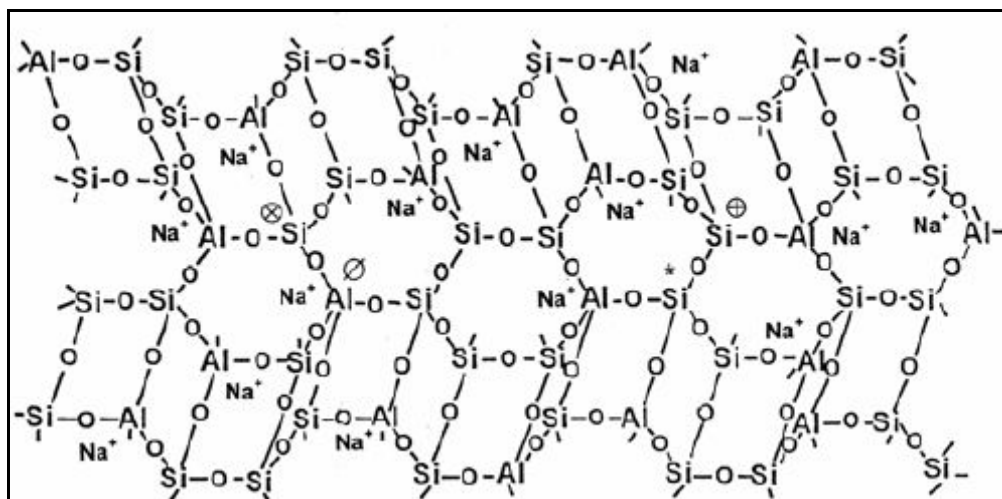
Pro chemické označení geopolymérů navrhl prof. Davidovits název „polysialáty“, ve kterých sialát označuje zkratku pro oxid hlinitokřemičitanu. Sialát je složen z tetraedrálních aniontů  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  a  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  sdílející kyslík, který potřebuje pozitivní ionty, jako jsou  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  ke kompenzaci elektrické šarže  $\text{Al}^{3+}$  v tetraedrální koordinaci<sup>1</sup>. Obecný vzorec vzniklých polysialátů lze empirickým vzorcem vyjádřit následovně:  $\text{M}_n - [(-\text{SiO}_2)_z - \text{Al}-\text{O}]_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$ , kde  $n$  označuje stupeň polymerizace,  $z$  je 1, 2 nebo 3 a  $\text{M}$  je alkalický kation, jako je např. sodík či draslík tvořící různé typy polysialátů<sup>6</sup>.



**Obrázek č. 1**

*Struktury tetraedrů geopolymerních kompozitů<sup>7</sup>*

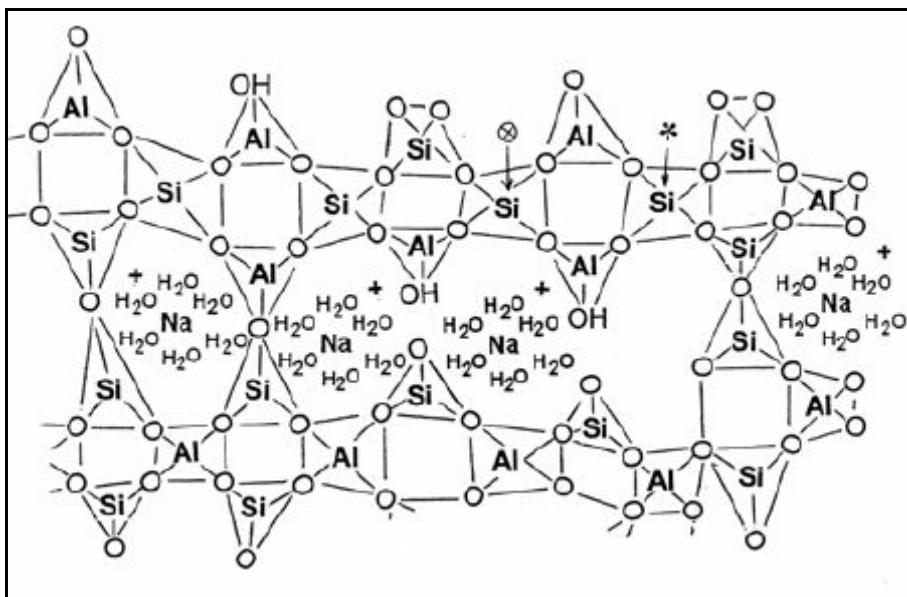
Podle prof. Davidovitse převládají v geopolymerních materiálech iontové vazby a celý geopolymér je monolitický neporézní materiál, ovšem současný pohled spíše dává za pravdu těm vědcům (Glukhovskij, Krivenko), kteří se přiklánějí k závěru, že v geopolymerních materiálech jsou situovány vazby kovalentní a struktura je porézní a náhodná.<sup>8</sup>



**Obrázek č. 2**

*Struktura geopolyméru podle Davidovitse<sup>8</sup>*

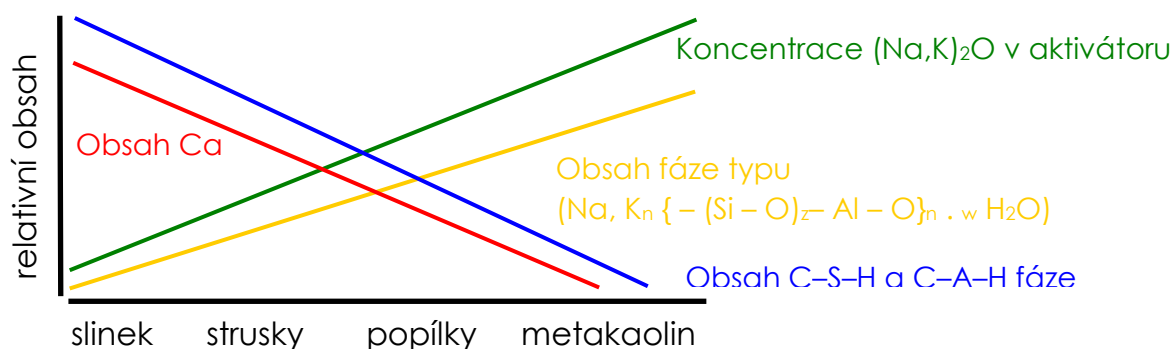




**Obrázek č. 3**

*Současný pohled na strukturu geopolymery<sup>8</sup>*

K tomu abychom dosáhli požadovaných mechanických vlastností alkalicky aktivovaných materiálů je podle doc. Škváry nutné znát minimální koncentraci alkalického aktivátoru. Od slínky k metakaolinu je nutný vyšší obsah  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}$  v alkalickém aktivátoru a tedy silnější aktivace směsi (od uhličitanu ke směsím hydroxidu a křemičitanu). Za těchto podmínek tedy vedle sebe koexistují CSH fáze a fáze typu  $(\text{Na}, \text{K})_n \{ -(\text{Si} - \text{O})_z - \text{Al} - \text{O} \}_n \cdot w \text{H}_2\text{O}$ <sup>8</sup>.



**Obrázek č. 4**

*Závislost množství alkalického aktivátoru na výchozích surovinách*

### 2.1.2.1 Vlastnosti a příprava geopolymérů

Geopolymerní materiály jsou převážně složené z amorfních látek s minimálním výskytem látek krystalických. Za vyšších teplot přechází amorfní struktura v mikrokystalickou<sup>5</sup>. Mezi jejich základní vlastnosti patří nerozpustnost ve vodě a tepelná odolnost. Výborně odolávají teplotám až do 900 °C. Geopolymery vykazují dobrou odolnost proti vlivu zředěných kyselin a zásad. Jejich základní „báze“ je schopná akceptovat a uzavírat do polymerní sítě řadu dalších složek, čehož se dá využít při inhibici látek nežádoucích např. obsažených v druhotných surovinách<sup>9</sup>.

Názory na přípravu geopolymérů nejsou jednotné. Zatímco jedni autoři se domnívají, že pro dosažení optimálních vlastností alkalicky aktivovaných pojiv je nutné nejprve smíchat pevné látky a až poté k nim přidat příslušný aktivátor, připravený zvlášť, druzí jsou toho názoru, že je dobré promíchat metakaolin s hydroxidem po určitou dobu a až poté ke směsi přidat vodní sklo a strusku. Následně celou směs promíchat. Vzniklou směs míchat 5 minut a poté vložit do forem a nechat vibrovat více než 5 minut.

### 2.1.2.2 Reakční mechanismus alkalické aktivace

Ačkoliv přesný reakční mechanismus, který by vysvětlil usazení a ztvrdnutí alkalicky aktivovaných pojiv není ještě zcela přesně objasněn, dosavadní průzkumy se domnívají, že je závislý na primárním materiálu stejně jako na alkalickém aktivátoru. Podle Glukhovského je mechanismus alkalické aktivace složen ze spojených reakcí, které zahrnují rozklad primárního materiálu do nízko stabilních strukturálních jednotek, jejich interakci s koagulačními strukturami a vytvoření kondenzačních struktur. První kroky se skládají z přerušení kovalentních vazeb Si–O–Si a Al–O–Si, které nastává při zvyšování pH alkalického roztoku, tyto skupiny jsou tak transformovány v koloidní fázi. Poté vzniká shromáždění zničených produktů, což způsobí vytvoření koagulační struktury mezi nimi vedoucí ve třetí fázi k vytvoření kondenzované struktury.

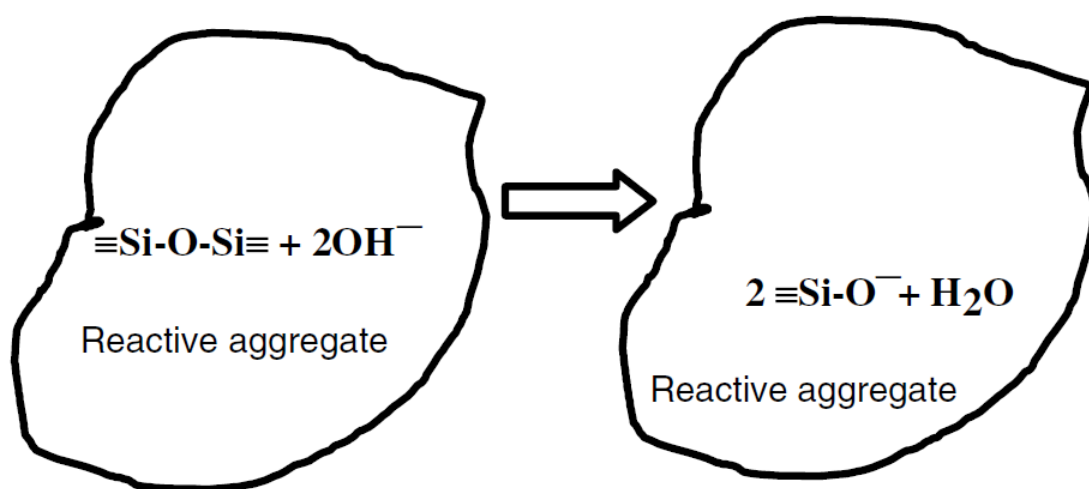
Jiní autoři věří, že nukleační mechanismus zahrnuje uspořádání molekul vody alkalickými kationty. Kationty s menším poloměrem jsou pro alkalickou aktivaci vhodnější. Vyšší kondenzační hranice byla zaznamenána v méně uspořádaných systémech. Příkladem je směs s větším procentem vody a menším množstvím kationu určeného ke srážení<sup>10</sup>.

Podmínkou pro alkalickou aktivaci je silně zásadité prostředí, aby mohlo dojít k rozkladu trojrozměrné struktury výchozího hlinitokřemičitanu za vzniku křemičitanových a hlinitanových aniontů. Geopolymerizace vyvolává exotermní chemickou reakci hlinitokřemičitanových oxidů s alkáliemi ( $\text{Na}^+$  nebo  $\text{K}^+$ ) za vzniku polymerických vazeb –Si–O–Al–. Vznikající pevná látka anorganického polymeru je vytvořena ze soustavy sol-gel. Prekurzorem reakce je voda, která během reakčního procesu pomalu a postupně odchází. Alkalickou aktivací metakaolinu vzniká geopolymér typu  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  obsahující jednotku sialát-siloxo  $[-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-]$  případně sialát-disiloxo  $[-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-]$ <sup>11</sup>. Zatímco disilikátové aniony  $\text{Si}_2\text{O}_7^{2-}$  s vazbou –Si–O–Si– jsou v roztocích běžné případně převládající, Löwensteinovo pravidlo říká, že obdobný dialuminátový anion –Al–O–Al– neexistuje<sup>5</sup>.

### 2.1.2.3 Alkalicko-křemičitá reakce

Jak bylo již výše uvedeno, tento typ reakce probíhá vždy v zásaditém prostředí za přítomnosti látek obsahujících silanolové skupiny Si–OH. Z experimentálního pozorování složení kapalně fáze obklopující částice pevné látky v čase<sup>12</sup>, bylo zjištěno, že až do osmi hodin po smíchání směsi obsahuje kapalná fáze kombinaci iontů  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$  a  $\text{SO}_2^{4-}$ . Poté koncentrace iontů  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{SO}_2^{4-}$  rychle klesá a ostře se zvyšuje alkalita a koncentrace iontů  $\text{OH}^-$ .

Díky tomu vzniká na povrchu zrn negativní náboj. Dle dřívějších představ měl být negativní náboj situován pouze na povrchu částic, ovšem bylo experimentálně zjištěno, že v takto velmi zásaditém prostředí vstupují ionty  $\text{OH}^-$  i do pórů částic a rozkládají vazby Si–O–Si i uvnitř<sup>13</sup> (viz Obr. č. 5).



**Obrázek č. 5**

*Rozpad vnitřních Si–O–Si vazeb v důsledku pronikání  $\text{OH}^-$  iontů*

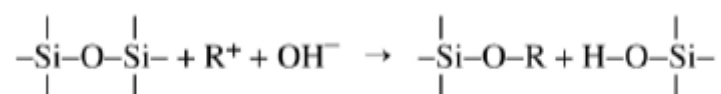
Za konstantního podmínek pH toto pronikání  $\text{OH}^-$  skupin klesá se vzrůstající velikostí doprovodných hydratovaných kationtů (v následujícím pořadí od  $\text{K}^+$  přes  $\text{Na}^+$  po  $\text{Li}^+$  a od  $\text{Ca}^{2+}$  po  $\text{Ba}^{2+}$ ). Rozpad Si–O–Si skupin uvnitř zrn otevírá další místa pro reakci  $\text{OH}^-$  skupin a uvolňuje křemík ze svých původních pozic a ten se může zapojit do reakcí v roztoku.

Během alkalicko-křemičité reakce je uvnitř reaktivních částic generován vysoký tlak, který je způsoben pronikáním částic  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$  a vody z vnějšího prostředí. Odezvou těchto pochodů je rozpouštění a difuze křemíku<sup>14</sup>.

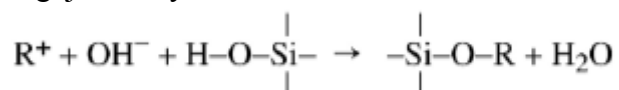
Tímto mechanismem dojde k rozrušení Si–O–Si vazeb, které se následně mohou podílet na vzniku nových vazeb polykondenzací.

### Reakční mechanismus alkalicko-křemičité reakce<sup>15</sup>:

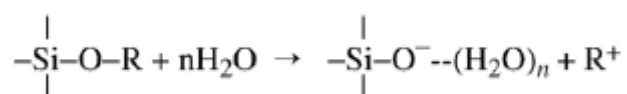
V prvním kroku dochází k rozštěpení siloxanových vazeb ionty  $\text{OH}^-$  za vzniku alkalického křemičitanu a kyseliny křemičité:



kde  $\text{R}^+$  značí ionty  $\text{Na}^+$  nebo  $\text{K}^+$ . Křemičitá kyselina je slabá kyselina a proto okamžitě reaguje s ionty  $\text{OH}^-$  za vzniku křemičitanu:



výsledný oligomerní alkalický křemičitan (alkalicko-křemičitý gel) je hygroskopický (kromě  $\text{R} = \text{Li}$ ) a následnou hydratací expanduje:



kde  $n$  značí stupeň hydratace křemičitanového anionu.

### 2.1.3 Alkalické aktivátory

Mezi nejčastěji používané alkalické aktivátory patří hydroxid sodný nebo draselný, vodní skla (sodné, draselné) a nebo jejich směsi. Alkalický aktivátor je klíčovým bodem geopolymerní reakce a také nositelem pevnosti vzniklého produktu. Podle dosud provedených průzkumů bylo zjištěno, že aktivace provedená směsí hydroxidu a vodního skla způsobuje větší mechanickou pevnost v tahu za ohybu a v tlaku. Vodní sklo však musí být použito v kapalném skupenství. Mechanická pevnost vzrůstá také snižováním silikátového modulu vodního skla.

Další výzkumy ukázaly, že pevnost alkalicky aktivovaných materiálů je dále ovlivněna koncentrací alkalického aktivátoru. Některé prameny uvádějí, že se vzrůstající koncentrací dochází i ke zlepšování užitných vlastností. Toto pravidlo však platí jen do určité koncentrace, kdy začne být tento trend opačný. To platí především pro alkalickou aktivaci druhotných surovin z energetického a metalurgického průmyslu.

Důležitým faktorem ovlivňujícím mechanické vlastnosti je teplota, při které alkalicky aktivovaná směs tuhne. Bylo prokázáno, že alkalicky aktivovaný metakaolin tuhnoucí při teplotě 65 °C po dobu čtyř hodin značně zvýšil svoji pevnost v tlaku i v tahu za ohybu a v této velmi krátké době bylo dosaženo pevností až kolem 90 MPa. V dalším průběhu zrání se již pevnosti nezvyšují. Při tuhnutí za laboratorní teploty se pevnosti vyvíjí daleko pomaleji, avšak po 60 – 90 dnech zrání se vyrovnají pevnostem vzorků připravených se zahřátím<sup>4</sup>.

#### 2.1.3.1 Hydroxidy

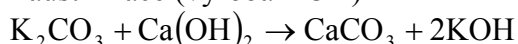
Pro přípravu geopolymerních pojiv byly jako alkalické aktivátory zvoleny následující hydroxidy: hydroxid sodný a hydroxid draselný.

Hydroxidy sodné a draselné jsou bílé, silně hygroskopické, leptavé chemické látky, které se dobře rozpouštějí ve vodě a ethanolu. Pohlcují oxid uhličitý a ostatní plyny kyselé povahy. Jedná se o silně korozivní sloučeniny, které leptají i sklo a porcelán. V žáru za přítomnosti kyslíku poškozují i platinu. Taví se v železných, niklových, stříbrných případně zlatých nádobách.

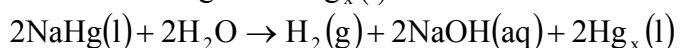
Výroba hydroxidů se provádí buď elektrolýzou roztoků chloridů, nebo reakcí uhličitánů s hydroxidem vápenatým. Typ elektrolýzy ovlivňuje kvalitu produkovaného roztoku hydroxidu. V současné době se v České republice používají elektrolýzy amalgámového typu. Metodou elektrolýzy za použití rtuťové katody lze díky přepětí vodíku získat sodík a vzniká amalgám. Výslednou koncentraci čistého roztoku hydroxidu získáme působením vody<sup>16</sup>.

Reakce uhličitánů s hydroxidem vápenatým se nazývá kaustifikace a dnes se již nepoužívá.

Kaustifikace (výroba KOH)



Amalgámová elektrolýza (výroba NaOH)

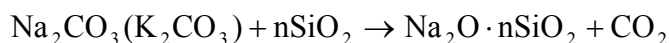


### 2.1.3.2 Vodní sklo

Pod pojmem vodní sklo označujeme taveniny alkalických křemičitanů proměnlivého stechiometrického složení i vodné roztoky těchto tavenin. Jedná se o koloidní roztok alkalických křemičitanů (sodného, draselného) vznikající rozpuštěním alkalicko-křemičitého skla ve vodě<sup>17</sup>.

#### Výroba vodního skla

Pevný křemičitan sodný (draselný) se vyrábí tavením sklářského písku se sodou nebo potaši při teplotách 1 300–1 400 °C, kdy probíhá reakce:



Ze vzniklé taveniny se získají chlazením vodou granule pevného křemičitanu sodného. Rozpuštěné vodní sklo se získává z granulí v autoklávu, do něž se za míchání, zavádí vodní pára pod tlakem (1,47 MPa)<sup>18</sup>.

Rozpuštěné alkalické křemičitany mají obecný vzorec  $\text{Me}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , kde Me je alkalický kov, m a n vyjadřují počty molů oxidu křemičitého a vody vztahující se k jednomu molu  $\text{Me}_2\text{O}$ , m je označován buď jako molární poměr nebo modul křemičitanu. Molární poměr je získán z hmotnostního poměru složek ( $\text{hm}\% \text{SiO}_2 / \text{hm}\% \text{Me}_2\text{O}$ ) vynásobením koeficientem, který činí pro:

křemičitan sodný                      1,032

křemičitan draselný                  1,569

Křemičitý modul se běžně pohybuje od 2 – 3,7 ( $\text{SiO}_2 / \text{Me}_2\text{O}$ )<sup>2</sup>.

#### Vlastnosti vodního skla

Velikost částic běžných vodních skel se pohybuje v rozmezí 10 – 20 nm. Částice představují samostatnou fázi oddělenou disperzním prostředím. Soustavu lze malým zásahem destabilizovat a převést přes přechodovou formu gelu až na pevnou látku.

Nejvýznamnější a také nejčastěji měřenou vlastností kapalného vodního skla je hustota, jež poskytuje informaci o koncentraci, resp. i o složení výchozího skla. Významnou vlastností je také alkalita roztoků vodního skla, která stoupá s koncentrací, avšak jen do určité meze, a pak se již nemění. Alkalita roztoku také stoupá se vzrůstající teplotou<sup>19</sup>.

## 2.2 Tuhé zbytky spalování uhlí

Na výsledné složení tuhých produktů jak vysokoteplotního tak i fluidního spalování má hned několik současně působících faktorů. V první řadě je to chemické složení spalovaného uhlí, které záleží nejen na druhu uhlí (hnědé, černé), ale také geografické oblasti jeho původu. Dále je složení ovlivněno přidavkem různých látek při spalování, což může být biomasa (především dřevní štěpky a další rostlinné produkty lesního a zemědělského původu), dále to mohou být odpady gumárenského průmyslu atd. A v neposlední řadě je to také způsob spalování uhlí. V ČR se uskutečňuje dvěma způsoby – vysokoteplotním a fluidním. Hlavní rozdíly těchto procesů jsou popsány níže.

### 2.2.1 Produkty vysokoteplotního (klasického) spalování

Vysokoteplotní spalování uhlí, při kterém je spalováno uhlí černé, hnědé a nebo lignit, se uskutečňuje při teplotách 1 200 – 1 700 °C. Spalování uhlí touto metodou však vyžaduje následné odsiřování zplodin. Produktem vysokoteplotního spalování uhlí jsou létavé popílký (75 %), kotelní struska (25 %) z podílu pevných produktů a energosádrovec z odsíření palin.

„Klasické“ popílký se vyznačují obsahem hlavně  $\beta$  – křemene a mullitu ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Rovněž obsahují amorfní sklovitou fázi, která svým složením odpovídá mullitu, jejíž množství je zpravidla vyšší než 50%, která zásadním způsobem ovlivňuje reaktivitu těchto tuhých zbytků s CaO nebo cementem jak za normální, tak za zvýšené teploty. Mullit se zúčastňuje reakce pouze ve velmi malé míře výhradně za hydrotermálních podmínek. Konvekční (vysokoteplotní) popílek sám o sobě nemá hydraulické vlastnosti, to znamená, že není schopen reagovat s vodou. Je-li však smíchán s hydroxidem vápenatým – např. z cementu – reaguje a vytváří obdobné produkty jako při reakci cementu s vodou. Tato reakce se liší dle typu a druhu popílků a označuje se jako pucolanita. V popílků, který byl skladován delší dobu ve vlhku, může být pucolánový účinek porušen.

Běžné popílký vysokoteplotního spalování uhlí se liší zejména obsahem CaO, vyšší obsah nalézáme v popílcích hnědého uhlí. Vzhledem k vysokému obsahu  $\text{SiO}_2$  (40 až 65 %) mají tyto popílký kyselý charakter a jejich pucolanické vlastnosti, tj. schopnost reagovat s vápenným hydrátem, se mohou značně lišit<sup>20</sup>. Obsahuje-li uhlí karbonáty, pak se při klasickém spalování vytváří oxid vápenatý a jeho reakcí s  $\text{SO}_2$  síran vápenatý, který se při teplotách 1 100 °C rozkládá na CaO,  $\text{SO}_2$  a  $\text{O}_2$ . Avšak vzhledem k vysoké teplotě spalování je zde CaO málo reaktivní. Jedná se o tzv. mrtvě pálené vápno, jehož obsah v klasických popílcích není žádoucí pro aplikace ve stavebnictví, protože dochází ke zpožděné hydrataci, což může být důvodem objemové nestability kompozitů vyrobených z těchto popílků<sup>21</sup>.

Pro spolehlivé posouzení popílků je experimentální ověření možnosti výroby cementu a zkoušky jeho vlastností v maltě a betonu nezbytné<sup>22</sup>.





**Obrázek č. 6**  
*Popílek z vysokoteplotního spalování uhlí (Mělník)*

**Tabulka č. 1**

Složka	Obsah [%]
SiO <sub>2</sub>	55,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,7
FeO	0,4
TiO <sub>2</sub>	1,7
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1
CaO	2,2
MgO	1,4
MnO	< 0,1
K <sub>2</sub> O	1,6
Na <sub>2</sub> O	< 0,1
C	0,8
S	0,1



## 2.2.2 Produkty fluidního spalování uhlí

Termín „fluidní spalování“ je značně široký. Obecně je možno pod tento termín zařadit každou oxidační reakci uskutečněnou ve fluidní vrstvě. Užší význam spalování je vždy chápán v souvislosti s hořením hmoty paliva, přičemž finálním účelem je přeměna chemické energie paliva v energii tepelnou a celý spalovací proces je řízen za účelem dosažení nejpříznivější účinnosti této energetické přeměny<sup>23</sup>.

Technologie spalování ve fluidní vrstvě byla vyvinuta ve 30. letech v chemickém průmyslu. Její principy se nyní široce aplikují i pro tzv. čisté spalování uhlí. Fluidní technologie umožňují co možná nejefektivněji redukovat vliv spalování uhlí na životní prostředí a posílit účinnost přeměny energie v uhelných elektrárnách a teplárnách.

V zásadě existují fluidní ohniště atmosférická a tlaková. Atmosférická jsou buď s bublinovou, nebo s cirkulující fluidní vrstvou. V průmyslových zemích je provozu okolo 200 těchto jednotek. Atmosférická fluidní ohniště se běžně využívají v uhelných elektrárnách s výkonem bloku do 165 MWe. V Japonsku a v USA jsou ve výstavbě jednotky o výkonu až 350 MWe.

Tlaková fluidní ohniště jsou v pokročilém stádiu vývoje. Aplikují principy bublinové i cirkulující fluidní vrstvy.

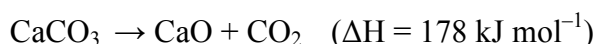
Samotný proces spalování probíhá ve fluidní vrstvě, kde je spalováno mleté uhlí spolu s přídavkem mletého vápence jako sorbentu vznikajícího oxidu siřičitého. Při teplotě okolo 850 °C dochází k absorpci vznikajícího SO<sub>2</sub> a vzniká CaSO<sub>4</sub> (anhydrid). Nezreagovaný zbytek mletého vápence zůstává v tuhých zbytcích jako měkce pálené reaktivní vápno (CaO).

Velkou výhodou oproti vysokoteplotnímu způsobu spalování je fakt, že odpadá proces odsiřování spalin v odsiřovacích stanicích.

V důsledku relativně nízkých teplot při fluidním spalování je vznik NO<sub>x</sub> podstatně nižší než u klasických práškových kotlů (NO<sub>x</sub> = NO + NO<sub>2</sub>). Za normálních podmínek se ve fluidní vrstvě cca 90 % palivového dusíku zreaguje na N<sub>2</sub>, který není nebezpečný. Pouze cca 10 % zreaguje na NO, který se ve spalinách a pak v atmosféře vlivem světla, kyslíku a vodní páry pomalu mění na toxický NO<sub>2</sub>. Efektivním promísením a velkou tepelnou kapacitou cirkulujícího materiálu je spalování stabilní i při výkyvech kvality paliva. Účinnost odsíření závisí především na teplotě a tlaku ve fluidním loži, na přebytku O<sub>2</sub>, na koncentraci aditiva (na molovém poměru Ca/S), na jakosti sorbentu – vápence (poréznost, geologické stáří, reaktivita, jemnost mletí) a na délce doby styku reagentů (CaO + SO<sub>2</sub>). Účinnost odsíření při spalování v cirkulující fluidní vrstvě je ze všech typů spalování nejvyšší, protože doba reakce se prodlužuje recirkulací částic.

Reakce probíhající ve fluidní vrstvě

1. Rozklad uhličitanu vápenatého ve fluidní vrstvě



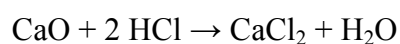
2. Reakce oxidu vápenatého s oxidem siřičitým za vzniku síranu vápenatého (sádrovce):



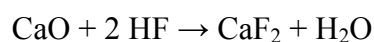
Optimální teplota pro odsíření je 800 – 900 °C při vyšších teplotách dochází ke zpětnému termickému rozkladu síranu vápenatého ( $\text{CaSO}_4$ ) na výchozí složky reakce a proto je účinnost odsíření minimální. Při nízkých teplotách probíhá celá reakce pomalu a neúplně, tj. nedochází k většímu odsíření. Účinnost odsíření je rozhodujícím způsobem vedle velikosti zrníček ovlivněna kvalitou vápence a strukturou pórů.

Kromě odsíření dochází ve fluidní vrstvě i k redukci emisí halogenů (chlor, fluor), které reagují s oxidem vápenatým dle níže uvedených reakcí<sup>24</sup>.

1. Reakce oxidu vápenatého s chlorovodíkem



2. Reakce oxidu vápenatého s fluorovodíkem



**Obrázek č. 7**

*Jemně mletý ložový popel z fluidního spalování uhlí (Tisová)*

**Tabulka č. 2**

*Základní chemické složení popela z lože fluidního kotle Elektrárny Tisová*

Hlavní oxidy	Obsah [%]	Doplňkové oxidy	Obsah [%]
SiO <sub>2</sub>	31,10	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,70	MnO	0,04
CaO (celkové)	28,10	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,08
Na <sub>2</sub> O	0,34	CuO	0,02
K <sub>2</sub> O	0,81	ZnO	0,02
MgO	0,47	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02
SO <sub>3</sub>	7,77	ZrO <sub>2</sub>	0,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,46	SrO	0,07
TiO <sub>2</sub>	5,45	BaO	0,11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,26	CeO <sub>2</sub>	0,04



**Obrázek č. 8**

*Popel z elektrických odlučovačů fluidního spalování uhlí (Tisová)*

**Tabulka č. 3***Základní chemické složení popela z elektrických odlučovačů fluidního kotle Elektrárny Tisová*

Hlavní oxidy	Obsah [%]	Doplňkové oxidy	Obsah [%]
SiO <sub>2</sub>	33,90	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,40	MnO	0,07
CaO (celkové)	22,80	NiO	0,01
Na <sub>2</sub> O	0,66	CuO	0,04
K <sub>2</sub> O	0,67	ZnO	0,02
MgO	0,85	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01
SO <sub>3</sub>	5,19	ZrO <sub>2</sub>	0,09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,17	SrO	0,09
TiO <sub>2</sub>	5,41	BaO	0,15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,31	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01
		WO <sub>3</sub>	0,01



## 2.3 Ocelářské strusky

Ocelářský průmysl je tradičně producentem vedlejších produktů, které se úspěšně uplatňují v mnoha oblastech aplikací. Jen v Evropě je vyprodukováno téměř 12 milionů tun ocelářských strusek každý rok. Důsledkem intenzivního výzkumu během posledních 30 let je dnes využito kolem 65 % tohoto množství na rozličné aplikace. Ale zbývajících objem vyprodukovaných strusek stále skončí bez užitku na skládkách. A právě proto je nutný pokračující intenzivní výzkum, ke zvýšení množství využití těchto hodnotných látek<sup>25</sup>.

Ocelářské strusky představují největší podíl odpadu vznikajícího při výrobě oceli a zároveň jsou nutnou technologickou součástí výroby a zušlechťování oceli. Jejich vznik a chemické složení ovlivňuje řada parametrů, jako složení vsádky, použitá technologie až po metody deoxidace, zušlechťování a legování oceli. Strusky je možné rozdělit do dvou skupin, které se liší vznikem a obzvláště chemickým složením.

První skupinou jsou strusky ocelářských pecí, které se tvoří při zušlechťování oceli v klasické ocelářské peci (BOF – basic oxygene furnace), tandemové peci a v peci s elektrickým obloukem. Jsou tvořené produkty oxidace železa, doprovodných prvků v surovém železe ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), struskotvorných látek ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ , někdy také  $\text{CaF}_2$ ), žáruvzdorné vyzdívky ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a produktů vznikajících reakcemi strusky s kovem ( $\text{CaS}$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Objem strusky tvoří přibližně 14 % objemu produkce oceli a je také závislý na typu pece. Charakteristickým rysem těchto strusek je vysoký obsah železných oxidů a  $\text{CaO}$ .

Do druhé skupiny patří strusky ocelářských konvertorů. Tvoří je produkty deoxidace oceli při odpichu z pece ( $\text{MnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), záměrně přidávaných struskotvorných látek ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , někdy také  $\text{CaF}_2$ ), produkty vznikající na rozhraní žáruvzdorné vyzdívky ( $\text{MgO}$ ). Objem strusky zaujímá přibližně 1 – 3 % z produkce oceli z konvertoru. Charakteristické složení je nízký obsah oxidů železa a vysoký obsah  $\text{CaO}$ . Tyto strusky jsou proto redukční a alkalické vzhledem k systému  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$ .

Obecné chemické složení ocelářských strusek a strusek ocelářských konvertorů je uvedeno v tabulce č. 4. Z tabulky je patrné, že strusky ocelářských pecí jsou velmi alkalické (poměr  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \approx 3,0 - 3,5$ ) a silně oxidační (obsah železa ve formě oxidů a železných granulí je přibližně 28 – 30 %). Strusky z konvertorů jsou také velmi alkalické a obvykle obsahují volné  $\text{CaO}$  (do 10 % hmotnosti). Kromě toho také neobsahují téměř žádné oxidy železa a mají proto redukční vlastnosti.

Při zaměření na využití strusek nehraje roli pouze chemické složení, ale je důležitý i pohled na složení fázové a podíl amorfni fáze. Tyto strusky tvoří jak samotné oxidy, tak i stabilní silikáty, alumináty a fosfáty (např.  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ , atd.)<sup>26</sup>.



**Obrázek č. 9**  
*Ocelářská struska (Třinec)*

**Tabulka č. 4**  
*Obecné chemické složení ocelářských a konvertorových strusek*

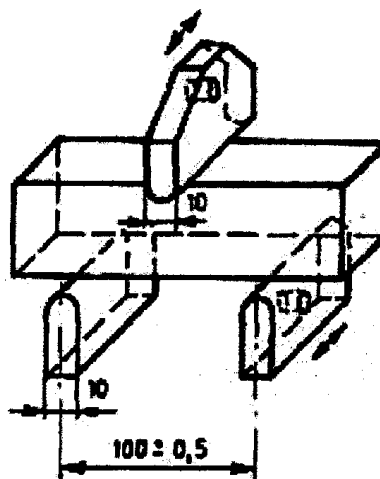
Složka	Ocelářská struska	Konvertorová struska
	Obsah [%]	Obsah [%]
CaO	35 – 37	35 – 50
MgO	8 – 11	4 – 8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 – 2	12 – 29
SiO <sub>2</sub>	10 – 12	15 – 25
FeO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25 – 30	~ 1
MnO	6 – 8	1 – 2
S	–	< 1,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	–
CaF <sub>2</sub>	–	0 – 10

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem diplomové práce je prověřit mechanické vlastnosti kompozitů na bázi alkalicky aktivovaných systémů. Dále je zde studován vliv koncentrace a druhu alkalického aktivátoru na výsledné vlastnosti jednotlivých kompozitů a ověření těchto poznatků na připravených zkušebních těliscích. K tomu bylo použito instrumentálních metod pro analýzu vzorků a metod testovacích pro zjištění především mechanických vlastností připravených kompozitů. Tyto metody popisuje tato kapitola.

#### 3.1 Stanovení pevnosti v tahu za ohybu

Přístroj pro zkoušení pevností v tahu za ohybu musí být schopen vynaložit a změřit sílu nejméně do 6,3 kN s přesností 1 %. Vlastní lámací mechanismus se skládá ze dvou válcových opěr o průměru 10 mm vzdálených od sebe 80 mm pro vzorky o rozměrech 20x20x100 mm. Pro vzorky o velikosti 40x40x160 mm je vzdálenost opěr 100 mm. Třetí tlačný válec má průměr rovněž 10 mm a je umístěn přesně uprostřed předchozích dvou. Tři vertikální roviny proležené osami válců musí být rovnoběžné během celé zkoušky. Zařízení musí být každé dva roky kalibrováno a úředně ověřeno<sup>27</sup>.



**Obrázek č. 10**

*Michaelisův přístroj s brokovou zátěží pro stanovení pevnosti v ohybu*

Pevnosti v tahu za ohybu připravených trámečků byly stanoveny dle EN ČSN 197–1 po 7, 14 a 28 dnech NZ.

### Postup měření:

Zkušební vorek byl umístěn bočními plochami symetricky na opěrné válce a byl postupně zatěžován. Nárůst tlaku na válce byl  $(50 \pm 5) \text{ N} \cdot \text{s}^{-1}$  až do okamžiku lomu. Na Michaelisově přístroji (obrázek č. 10) s brokovou zátěží bylo celkové zatížení zjištěno zvážením brokové zátěže. Pevnost v tahu za ohybu byla stanovena aritmetickým průměrem pevnostních hodnot zjištěných na třech zkušebních vzorcích každé směsi. Výpočet pevnosti v tahu za ohybu pro vzorky o rozměrech 20x20x100 mm:

$$\sigma_{p0} = 7,35 \cdot m_Z$$

kde  $\sigma_{p0}$  [MPa] je pevnost v tahu za ohybu  
 $m_Z$  [kg] je hmotnost nádoby s broky vynaložená na zlomení tělesa

Hodnoty pevností vzorků o rozměrech 40x40x160 mm se vypočítají následovně:

$$\sigma_{p0} = 1,15 \cdot m_Z$$

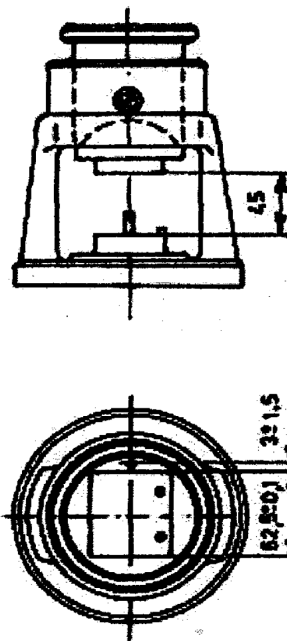
kde  $\sigma_{p0}$  [MPa] je pevnost v tahu za ohybu  
 $m_Z$  [kg] je hmotnost nádoby s broky vynaložená na zlomení tělesa

### 3.2 Stanovení pevnosti v tlaku

Přístroj pro měření pevnosti v tlaku je založen na principu lisu o dvou ploškách z oceli s nejmenší tvrdosti HRC 53 a hraně 62,5 mm situovaných ve vertikální ose nad sebou tak, aby se po ní mohly volně pohybovat. Odchytky rovnosti a rozměrů plošek nesmí přesahovat  $\pm 0,1$  mm. Lisovací plocha je tedy 25 cm<sup>2</sup>. Vzájemná vzdálenost lisovacích plošek umístěných ve stativu je dána velikostí zkušebního trámečku, tj. 40 mm. Zatímco spodní ploška lisu je pevná, horní ploška je uložena vertikálně v pohyblivé části stativu, vedené kolmo na spodní plochu a pomocí per držena tak, aby v klidové poloze byla vzdálenost mezi oběma ploškami asi 45 mm. Pohyblivá část stativu musí být snadno posuvná. Zarážka vymezující uložení trámečku na zkušební plošky musí být  $(3,0 \pm 1,5)$  mm za spodní ploškou. Zařízení při měření působí na zkušební vzorek silou úměrnou jeho pevnosti s přesností 3 %<sup>19</sup>.

Pevnosti v tlaku připravených trámečků byly stanoveny dle EN ČSN 197–1 po 7, 14 a 28 dnech NZ. Od každé směsi byly měřeny tři trámečky na přístroji pro měření pevnosti v tlaku viz obr. č. 11.





**Obrázek č. 11**

*Přístroj pro měření pevnosti v tlaku*

### **Postup měření:**

Zkušební vzorek, u něhož byla stanovena pevnost v tahu za ohybu, byl vložen bočními plochami mezi destičky lisu (obrázek č. 11). Po kontrole uložení a nastavení plošek lisu byl vzorek zatěžován v tlaku. Nárůst tlaku na vzorek byl plynulý a jeho zatížení nebylo ukončeno dříve než po deseti sekundách. Pevnost v tlaku byla stanovena průměrem pevnostních hodnot zjištěných třemi měřeními.

Výpočet pevnosti v tlaku pro vzorky o rozměrech 20x20x100 mm:

$$\sigma_{Pd} = 2,5 \cdot F$$

kde  $\sigma_{Pd}$  [MPa] je pevnost v tlaku

$F$  [kN] je síla nutná k porušení zlomku vzorku

Výpočet pevnosti v tlaku pro vzorky o rozměrech 40x40x160 mm:

$$\sigma_{Pd} = 0,4 \cdot F$$

kde  $\sigma_{Pd}$  [MPa] je pevnost v tlaku

$F$  [kN] je síla nutná k porušení zlomku vzorku

### 3.3 Kalorimetrie

Kalorimetrie obecně studuje tepelné procesy v soustavách. K měření se používá přístroj kalorimetr, což je tepelně izolovaná nádoba. Kalorimetr umožňuje sledovat teplotní změny probíhajících chemických reakcí v roztocích, pastách nebo směsích v závislosti na čase. Využívá se ke sledování průběhu hydratace cementů a jiných maltovin ve směsích různého složení. Měření bývají nejčastěji prováděna při konstantní laboratorní teplotě. Kalorimetrická měření poskytují dobrou vypovídající hodnotu o procesech při hydrataci hydraulicky aktivních látek.

Měření pomocí vícemístného isoperibolického kalorimetru<sup>28</sup> se provádějí v reakčních kelímcích z pěnového polystyrenu v termoizolačním obalu, odvažuje se nejčastěji 300 g vzorku, teplotní čidla jsou připojena k měřicí kartě počítače, kde jsou naměřená data zapisována a následně zpracována.



**Obrázek č. 12**

*Vícemístný isoperibolický kalorimetr*

Kinetika tuhnutí připravených směsí byla pozorována na vícemístném isoperibolickém kalorimetru.

#### **Postup přípravy směsí a samotného měření:**

Do reakčních nádobek z pěnového polystyrenu o objemu 200 ml bylo odváženo 300 g směsi. Směs byla zhutněna poklepem nádobky a umístěna do termoizolačního obalu. Aby byly maximálně eliminovány okolní vlivy během měření, byl termoizolační obal uzavřen polystyrénovým víčkem. Do takto připravené směsi bylo zasunuto teplotní čidlo a průběh hydratace byl monitorován počítačem.

### 3.4 Rentgenová difrakční analýza

RTG analýza je analytická metoda, která se používá ke stanovení mineralogického (fázového) složení látek, které mají krystalický charakter. Principem metody je dopad rentgenového záření na krystal. Díky periodičnosti krystalové struktury dochází k rozptylu záření a následné interferenci, tj. difrakci. V práškovém (polykrystalickém) vzorku jsou jednotlivé krystality orientovány náhodně. Vzhledem k jejich nekonečnému počtu ve vzorku jsou vždy orientovány tak, že jejich soubor rovin (hkl) splňuje pro dopadající záření difrakční podmínku pro úhel  $\theta$  z Braggovy rovnice:

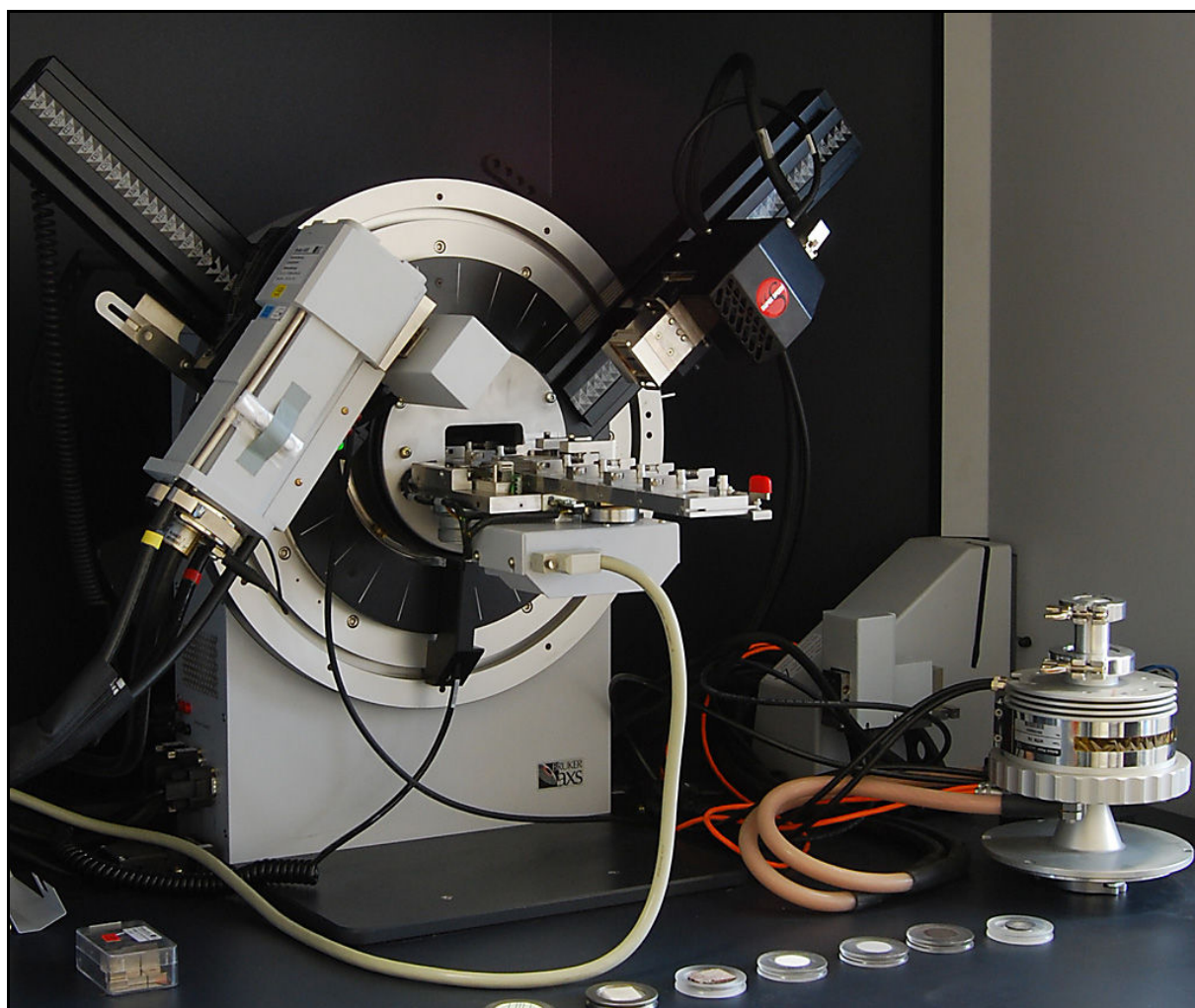
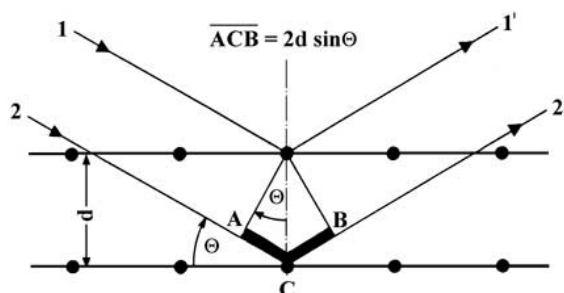
$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

$\lambda$  vlnová délka rentgenového záření

$n$  celé číslo

$d_{hkl}$  vzdálenost dvou sousedních rovin  
v krystalu

$\theta$  úhel difrakce rentgenového záření



**Obrázek č. 13**

*Rentgenový difraktometr firmy Bruker AXS, řady D8*

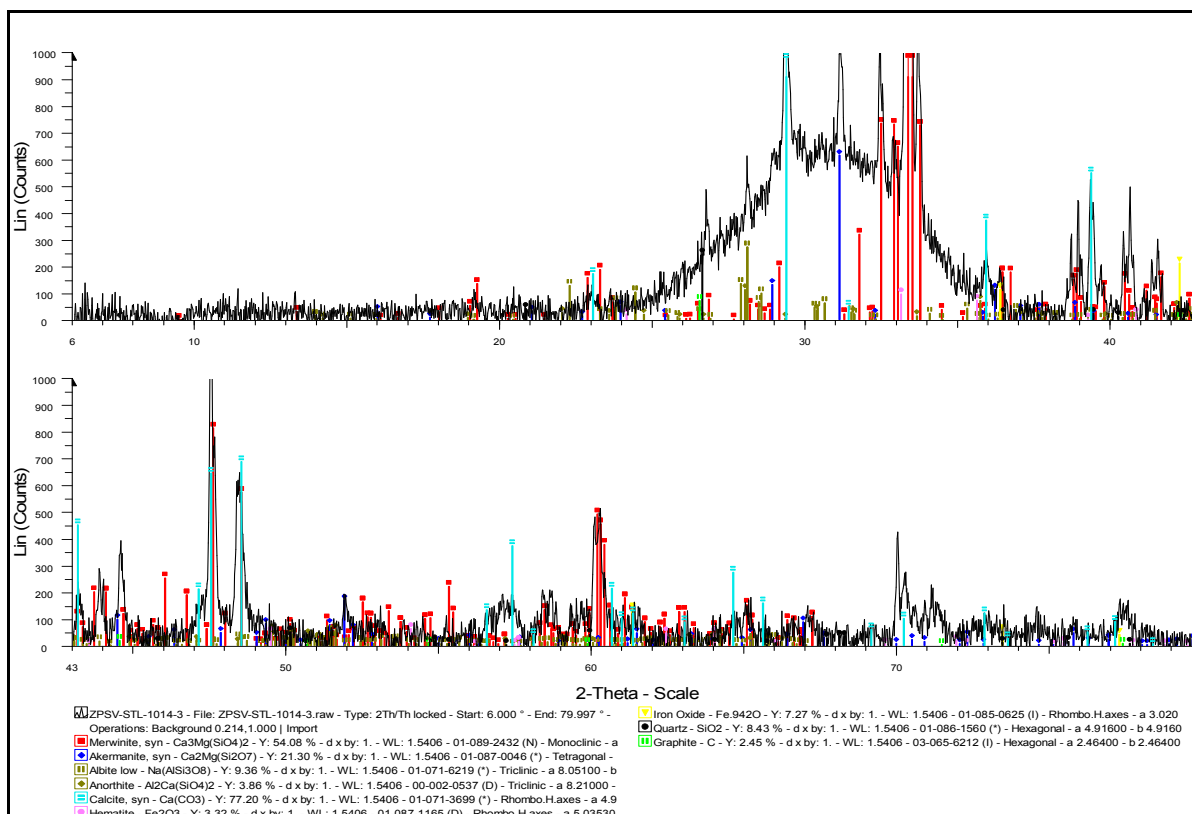
Kromě kvalitativní analýzy přítomných fází bylo vyhodnoceno také jejich přibližné zastoupení v testovaných surovinách a to ve škále:

- (++) – fáze tvoří majoritní složku
- (++) – fáze přítomna ve značném množství
- (+) – fáze přítomna v malém množství
- (-) – fáze není přítomna

**Tabulka č. 5**

*Přibližné zastoupení jednotlivých fází v ocelářské strusce Třinec*

<b>Ocelářská struska Třinec</b>	
C <sub>2</sub> S-ortoromb.	-
C <sub>2</sub> S-monoklin.	-
C <sub>3</sub> A	-
Akermanit	+++
Merwinít	++
Volné vápno	-
Křemen	+
Živce	++
Portlandit	-
Kalcit	+++
Periklas	-
Brucit	-
Magnezit	-
Hematit	+
Wustit	+
SiC	-
Mayenit	-
Gehlenit	-
Grafit	+
Amorfní fáze	++++



**Obrázek č. 14**

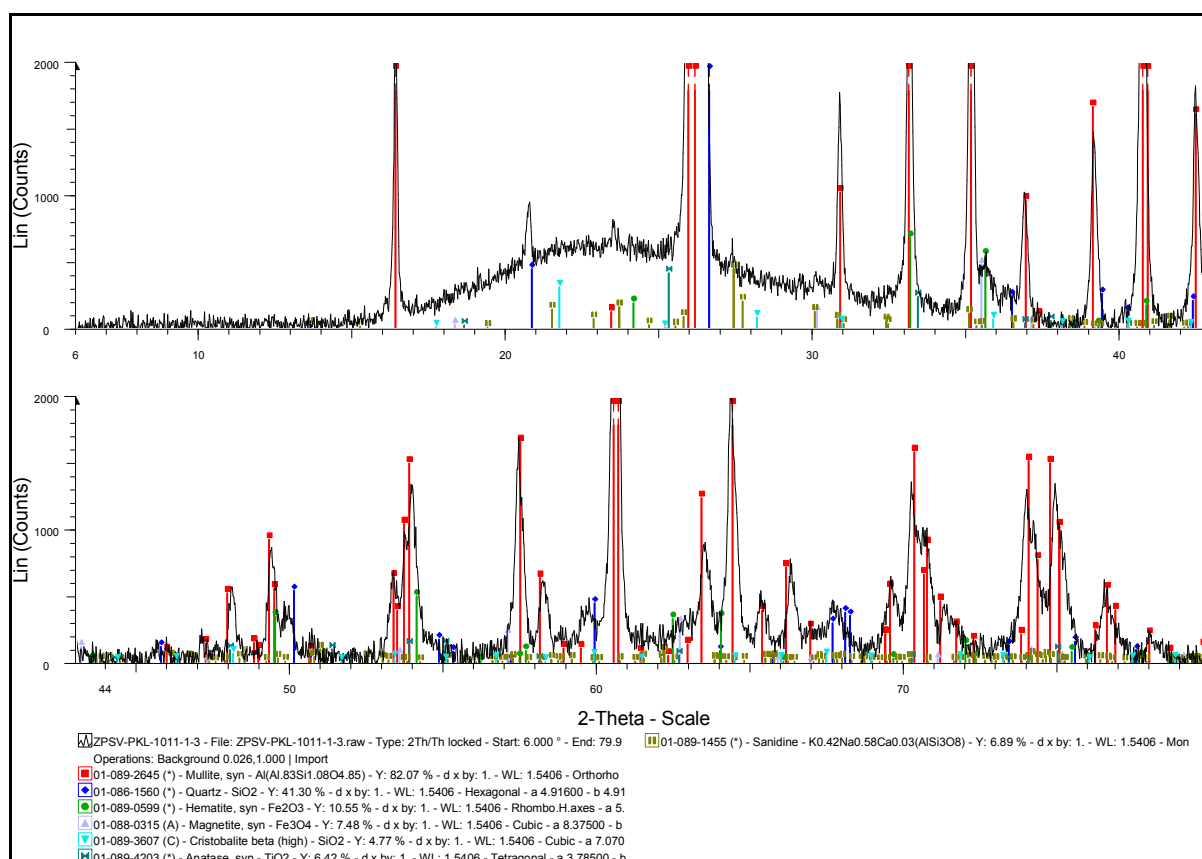
*Difraktogram ocelářské strusky Třinec*

**Tabulka č. 6**

*Přibližné zastoupení jednotlivých fází ve vysokoteplotním popílku Mělník*

Vysokoteplotní popel Mělník	
Mullit	+++
Křemen	++
Hematit	+
Magnetit	+
Cristobalit	-
Anatas	-
Živce	-
Amorfni fáze	++





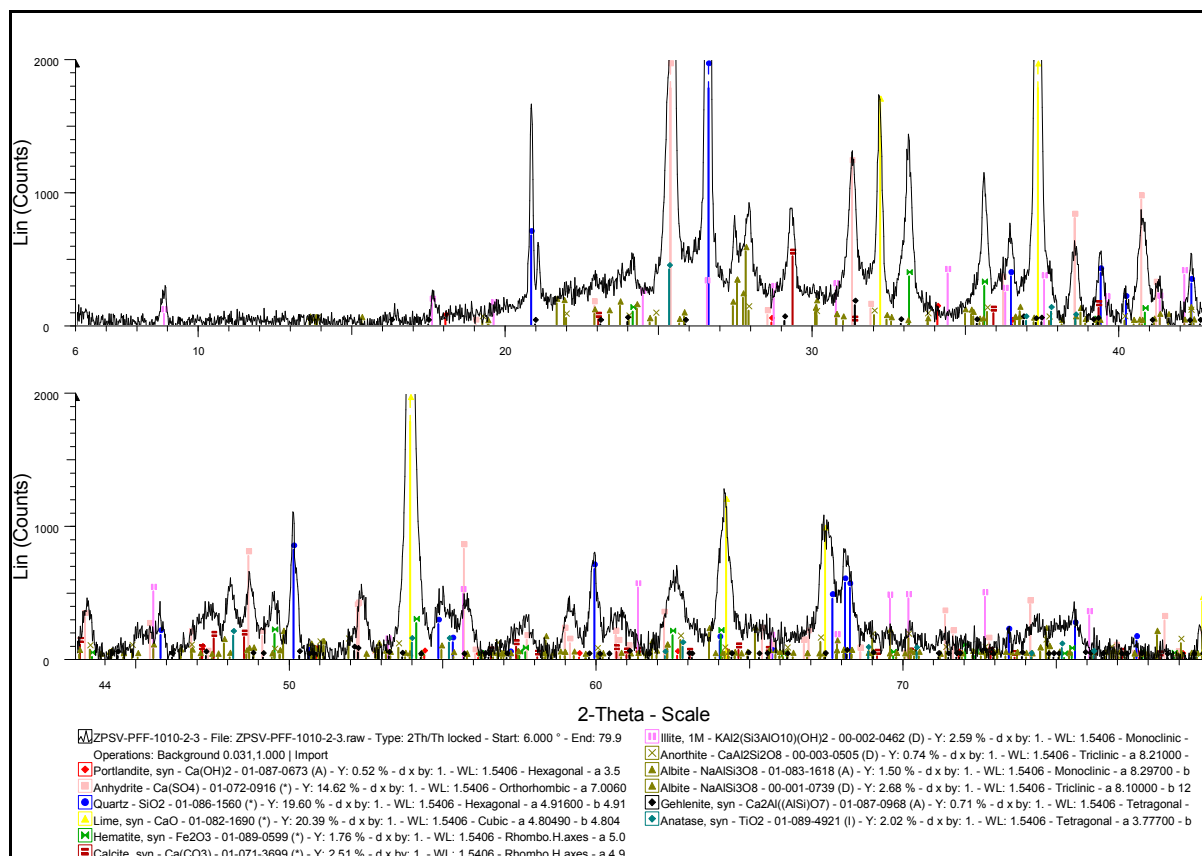
**Obrázek č. 15**

*Difraktogram klasického popílku Mělník*

**Tabulka č. 7**

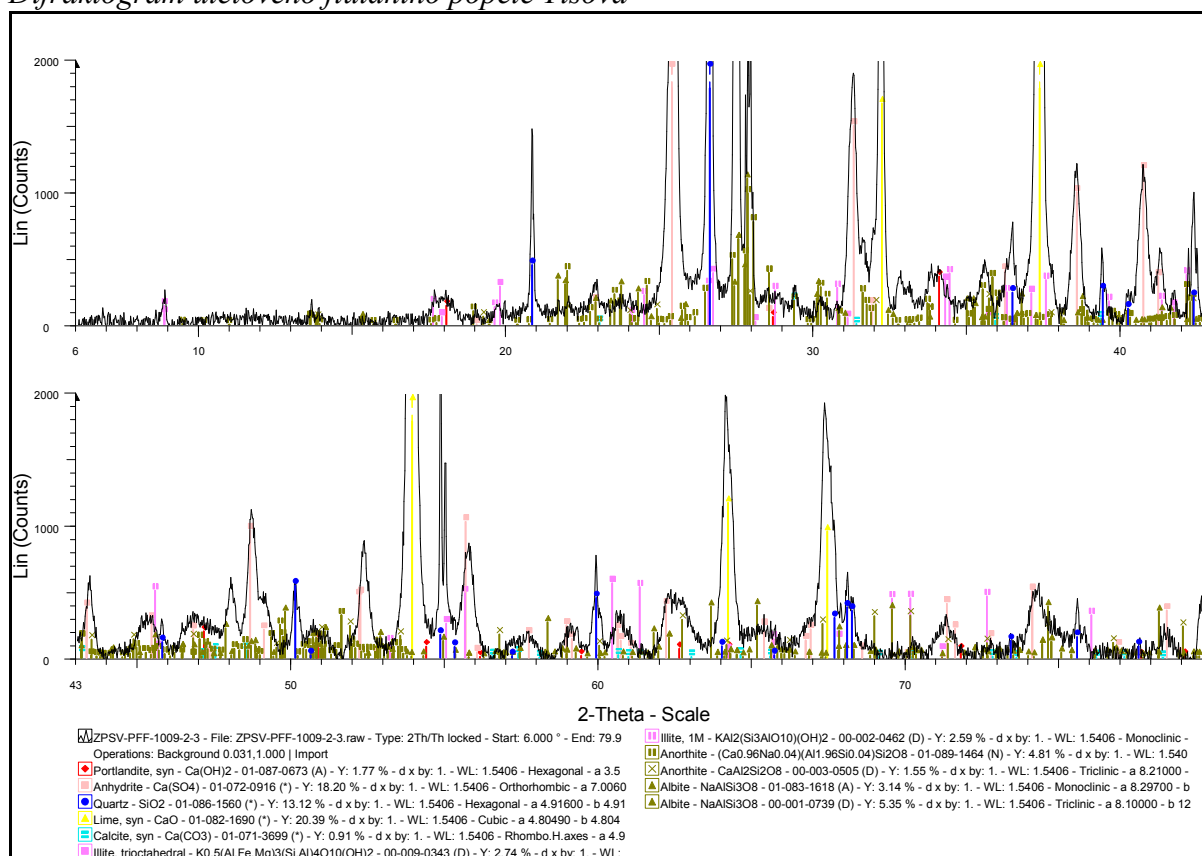
*Přibližné zastoupení jednotlivých fází popelů z fluidního spalování Tisová*

	Úletový fluidní popel Tisová	Ložový fluidní popel Tisová
Portlandit	o	+
Anhydrit	+++	++
Křemen	+++	+++
Oxid vápenatý	+++	+++
Magnetit	-	-
Hematit	+	-
Illit	-	+
Živce	++	++
Gehlenit	-	-
Kalcit	+	+
Anatas	+	-
Amorfni fáze	++	+



**Obrázek č. 16**

*Difraktogram úletového fluidního popele Tisová*

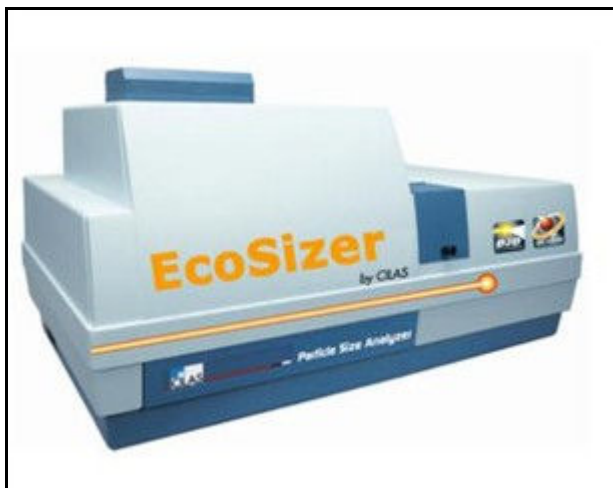


**Obrázek č. 17**

*Difraktogram fluidního ložového popele Tisová*

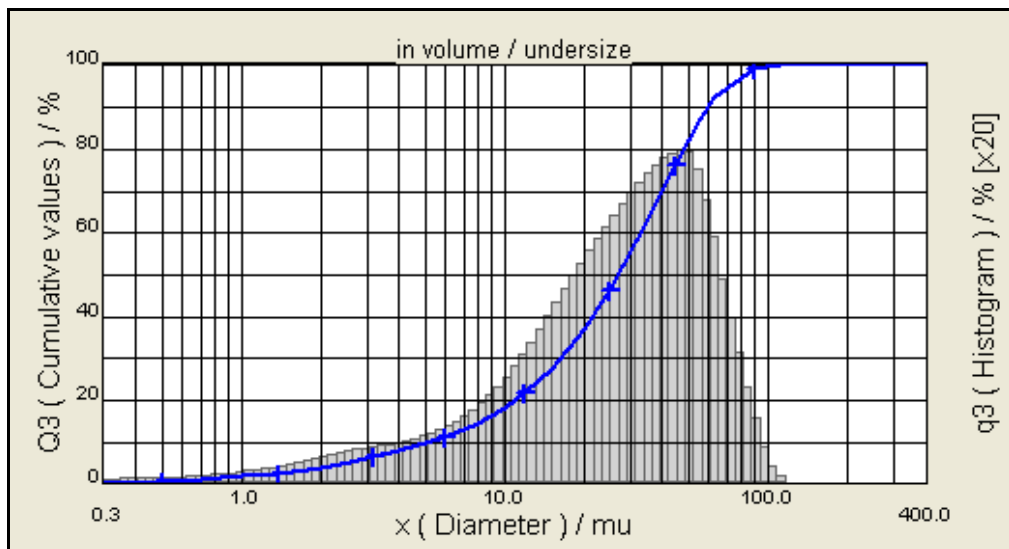
### 3.5 Stanovení velikosti částic

Velikost částic jednotlivých vzorků byla měřena pomocí laserového analyzátoru firmy CILAS EcoSizer s rozsahem měření 0,3 – 400  $\mu\text{m}$ .



**Obrázek č. 18**

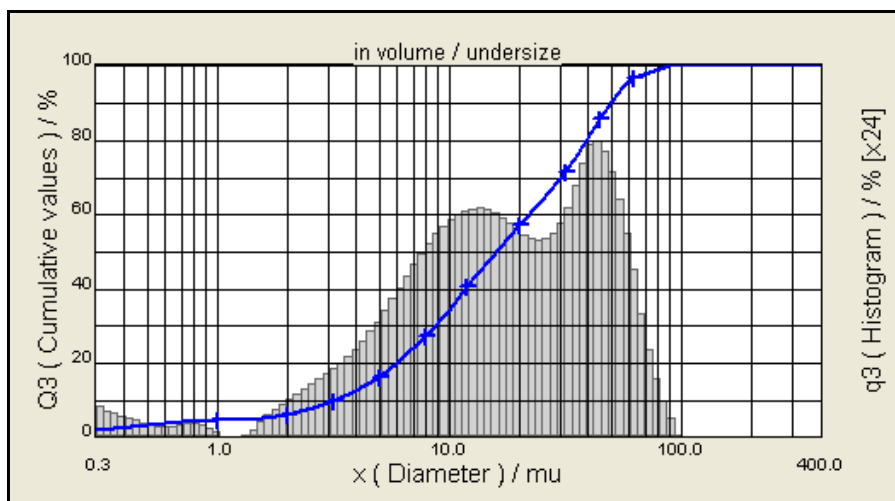
*Laserový analyzátor velikosti částic CILAS EcoSizer*



**Obrázek č. 19**

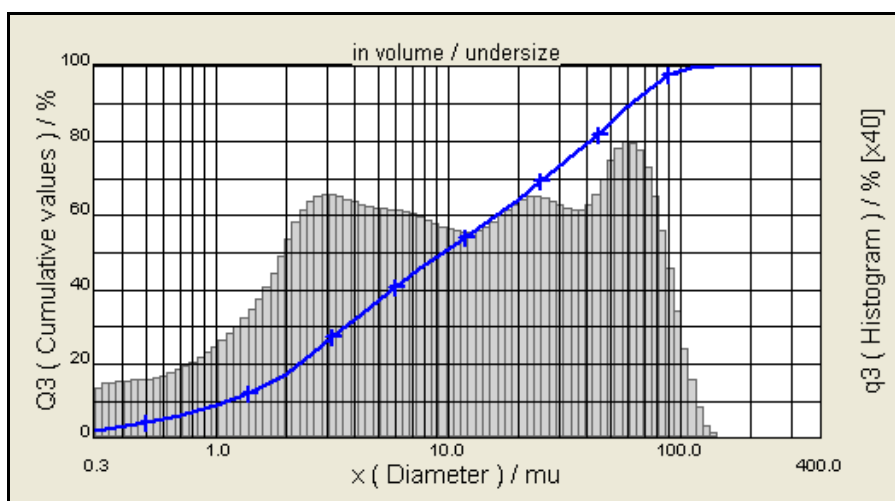
*Distribuce částic ocelářské strusky (Třinecké Železářny)*





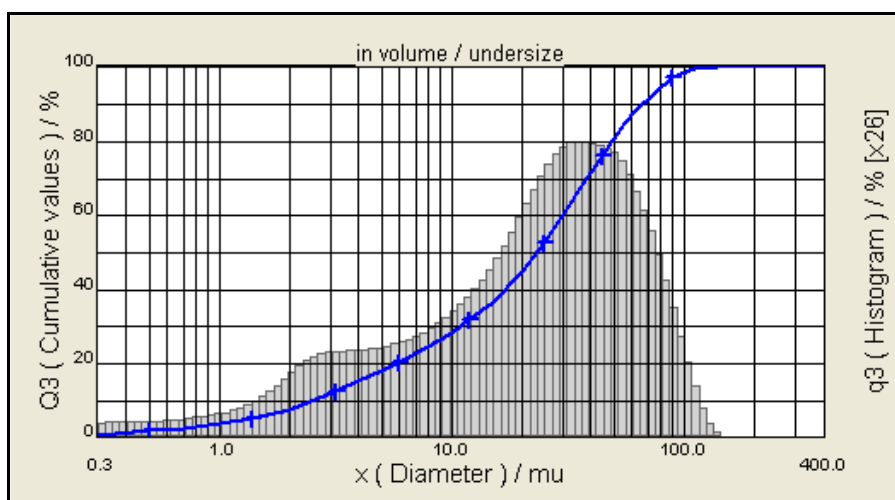
**Obrázek č. 20**

*Distribuce částic popele z vysokoteplotního spalování uhlí (Energotrans Mělník)*



**Obrázek č. 21**

*Distribuce částic ložového popele z fluidního spalování uhlí (Tisová)*



**Obrázek č. 22**

*Distribuce částic úletového popele z fluidního spalování uhlí (Tisová)*

### 3.6 Příprava vzorků

Tato kapitola se věnuje popisu přípravy testovacích směsí, jejich hutnění do forem a následnému ošetření při zrání. Příprava směsí za použití odlišných aktivátorů měla nepatrně odlišný průběh, a proto budou tyto nuance popsány níže.

#### 3.6.1 Příprava zkušebních past a malt

##### **Alkalická aktivace hydroxidy**

Příprava směsí probíhala v následujícím pořadí:

Po dobu 10 minut byla míchána směs pevné složky (popílku, strusky) a alkalického aktivátoru (bylo použito vždy 25 g pevného hydroxidu sodného nebo draselného na 100 g pevné složky). Roztok hydroxidu byl vždy připraven smísením pevné složky a vody v přibližném poměru 45:55. Poté byla v případě nutnosti přidána voda tak, aby vznikla dobře zpracovatelná a plastická směs.

##### **Alkalická aktivace vodními skly**

Příprava směsí probíhala v následujícím pořadí:

Po dobu 10 minut (v případě koncentrací 10 a 5 % byla směs aktivována 15 minut) byla míchána směs pevné složky (popílku, strusky) a alkalického aktivátoru (byly připraveny směsi o různé koncentraci – 40, 20, 10 a 5 g vodního skla na 100 g pevné složky). Poté byla v případě nutnosti přidána voda tak, aby vznikla dobře zpracovatelná a plastická směs.

##### **Alkalická aktivace pevným vodním sklem**

Příprava směsí probíhala v následujícím pořadí:

Po dobu 10 minut byla míchána směs pevné složky (popílku, strusky) a alkalického aktivátoru (byly připraveny směsi o koncentraci 1 g vodního skla na 100 g pevné složky). Poté byla přidána voda tak, aby vznikla dobře zpracovatelná a plastická směs.

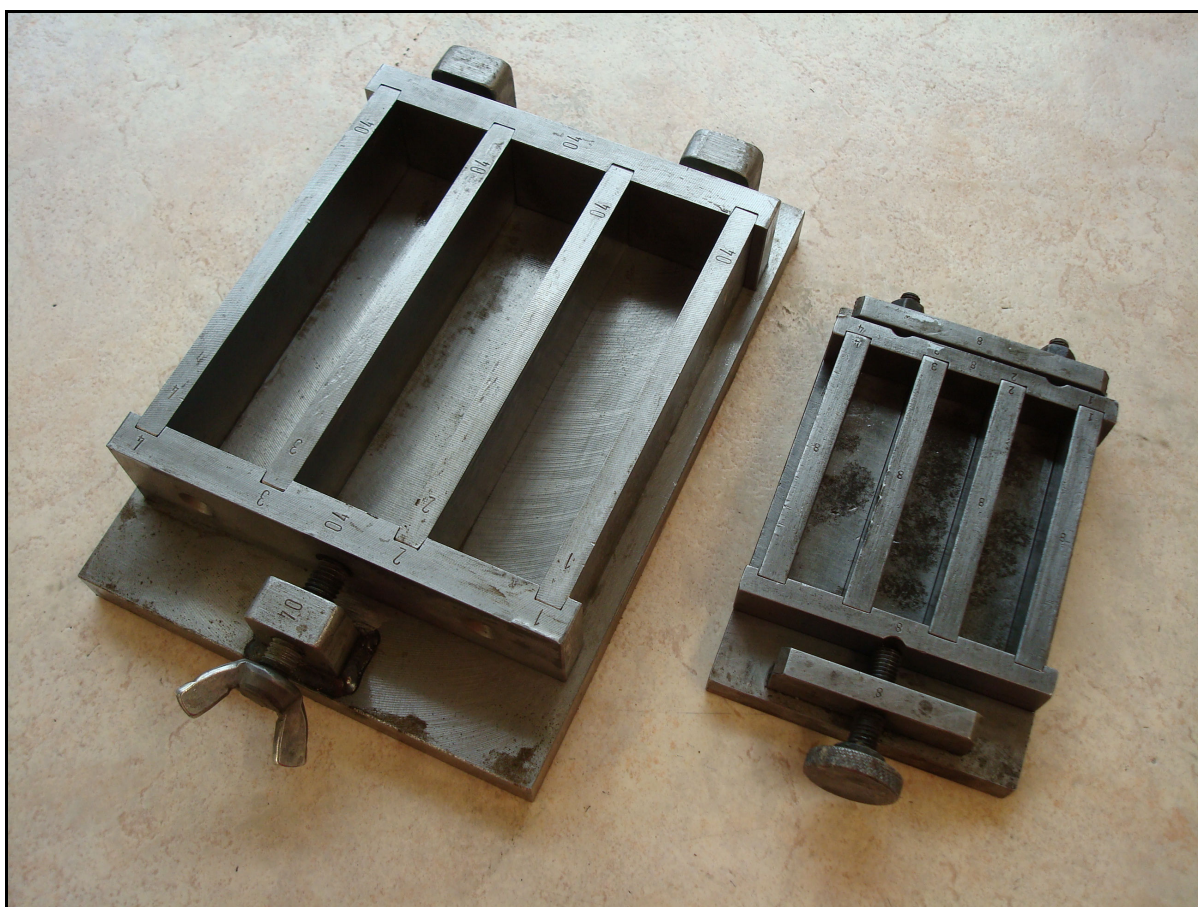
##### **Příprava malt**

Příprava malt probíhala v následujícím pořadí:

Po dobu 10 minut (v případě koncentrací nižších jak 20 % byla směs aktivována 15 minut) byla míchána směs pevné složky spolu s alkalickým aktivátorem. Poté byl ke směsi přidán normový písek (ČSN 72 1208), který byl směsí tří frakcí (jemné, středně hrubé a hrubé) v poměru 1:1:1. Následně byla přidána voda tak, aby vznikla dobře zpracovatelná a plastická směs.

### 3.6.2 Formování zkušebních směsí

Připravené směsi byly hutněny do normovaných forem (ČSN 72 2117). Stěny formy pro přípravu zkušebních vzorků byly nejprve dostatečně natřeny separátorem CHRYSO DEM OLEO 50, který zabraňuje interakci zkušební malty s povrchem formy v průběhu hydratačního procesu a zajišťuje pohodlnější odformování. Zkušební směs byla vložena do formy. Horní strana směsi byla pomocí špachtle uhlazena do roviny. Zkušební vzorky byly odformovány po 24 hodinách (pokud ani po této době nebyly vzorky dostatečně ztuhlé, byly ponechány ve formách do té doby, než bylo odformování možné). Následně byly trámečky ponechány normálnímu zrání při laboratorní teplotě.



**Obrázek č. 23**

*Normované formy pro přípravu zkušebních trámečků s rozměry 40x40x160 mm (vlevo) a 20x20x100 mm (vpravo)*

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

V této části je popsáno složení testovaných alkalicky aktivovaných past a malt připravených z ocelářské strusky, klasického popele z vysokoteplotního spalování uhlí a ložového a úletového popele z fluidního spalování uhlí. Dále jsou zde uvedeny naměřené hodnoty pevnostních charakteristik (jedna hodnota odpovídá průměru hodnot získaných ze tří zkušebních tělísek) pevností v tlaku a tahu za ohybu. Některé z testovaných směsí byly podrobeny kalorimetrickému měření, které se zaměřuje na vývoj reakčního tepla a stanovení doby tuhnutí směsí. Byly také připraveny malty, které měli ověřit možnosti využití těchto surovin v praxi.

### 4.1 Použité suroviny, přísady, příměsi a chemikálie

Ocelářská struska	Třinecké Železářny a.s.
Popel z vysokoteplotního spalování uhlí	Energotrans a.s., Mělník
Jemně mletý ložový popel z fluidního spalování uhlí	ČEZ a.s., Tisová
Úletový popel z fluidního spalování uhlí	ČEZ a.s., Tisová
Hydroxid sodný (NaOH)	alkalická aktivační přísada
Hydroxid draselný (KOH)	alkalická aktivační přísada
Vodní sklo sodné	vodný roztok křemičitanu sodného (36-38 %)
Vodní sklo draselné	vodný roztok křemičitanu draselného (8-10 %)
Vodní sklo sodné pevné	
Glenium ACE 40	polykarboxyetherový plastifikátor
Písky ČSN 72 1208; I – jemný, II – středně hrubý, III – hrubý	

### 4.2 Označení připravených směsí

Připravované směsi byly označeny pracovními názvy. Pro označení komponent byly zvoleny následující symboly:

A	ocelářská struska, Třinec
B	vysokoteplotní popel, Mělník
C	ložový fluidní popel Tisová
D	ložový popel z filtrů, Tisová
Na	alkalický aktivátor sodný
K	alkalický aktivátor draselný
L	pevný hydroxid (louh)
G	plastifikátor Glenium ACE 40
4, 2, 1, 05	koncentrace vodního skla 40 %, 20 %, 10 %, 5 %
v.s.	vodní sklo
TzO, tlak	pevnost v tahu za ohybu, pevnost v tlaku
NZ	normální zrání vzorku

Pro označení testovaných směsí jsou použity kombinace výše uvedených symbolů.

### 4.3 Testy na směsích aktivovaných hydroxidy

Tato část popisuje výsledné vlastnosti směsí připravených alkalickou aktivací hydroxidy, také mechanické pevnosti připravených vzorků. Prověřován je i vliv kationtu a množství přidávaného hydroxidu na výsledné vlastnosti připravených kompozitů. Množství hydroxidu je uváděno v gramech pevné látky. Voda je v ml celkového objemu, avšak ve skutečnosti byl nejprve připraven 50% roztok hydroxidu a v něm několik minut míchána dominantní složka a až pak byly přidávány ostatní komponenty.

**Tabulka č. 8**

*Složení směsí aktivovaných hydroxidem sodným*

Složení	Směs	ALNa	BLNa	CLNa	DLNa
	Ocel. struska [g]	770	860	500	500
	Hydroxid sodný [g]	125	125	125	125
	Voda [ml]	200	160	150	270

**Tabulka č. 9**

*Složení směsí aktivovaných hydroxidem draselným*

Složení	Směs	ALK	BLK	CLK	DLK
	Ocel. struska [g]	325	500	230	250
	Hydroxid draselný [g]	63	63	63	63
	Voda [ml]	80	40	80	150

Výsledné mechanické vlastnosti u všech směsí nebyly příliš valné. Pro přípravu směsí nebylo možné předem určit kolik vody bude výsledně směs obsahovat s ohledem na vlastnosti použitých druhotných surovin (měrný povrch, fázové složení, obsah volného CaO), neboť jako hlavní faktor pro reologii směsí byl sledován rozliv kužele (minicone). Směsi byly míchány tak, aby byl rozliv vždy stejný.

Vzorky připravené z ocelářské strusky Třinec nedosáhly po týdnu ani takových mechanických pevností (platí jak pro sodný, tak pro draselný louh), aby je bylo možné odformovat bez porušení. Při porušení byly uvnitř patrné tmavě zelené stopy po oxidu železa.

Vzorky připravené z klasického mělnického popele také nebylo možné odformovat dříve než po 7 dnech NZ (normálního zrání). Po této době se na povrchu jevily dostatečně mechanicky pevné, ovšem uvnitř byly stále měkké, čímž tedy došlo k jejich porušení (deformace vzorku, odlomení svrchní pevné vrstvy). Vzorky připravené se sodným louhem neztuhly vůbec, kdežto vzorky aktivované draselným louhem, které sice byly odformovány až po sedmi dnech NZ, po 28 dnech zrání vykazovaly pevnosti 25 až MPa v tlaku. Zde je možné konstatovat, že reakce v těchto systémech probíhají velice pomalu a fáze nesoucí pevnost se formují až kolem 28. dne zrání.

Kompozity připravené z ložového popele měly zpočátku dobré mechanické pevnosti a po odformování se jejich zrání jevílo nadějně, ovšem během několika dnů zvětšily svůj objem téměř o 50 % a později se úplně rozpadly.

Za tento průběh je pravděpodobně zodpovědné složení ložového popele, který obsahuje velké množství volného CaO a anhydritu, díky kterému se zpočátku vytvořily hydratační produkty nesoucí prvotní pevnosti (ettringit, CSH gel).

K rozpadu vzorků mohlo dojít také vlivem působení vzdušného CO<sub>2</sub>, kdy z přidaných alkálií vzniklo větší množství alkalických uhličitanů, které bránily dalším fázovým přeměnám a fáze na „půli cesty vzniku“ nebyly dostatečně pevné na to aby kompozit zůstal celý.

Filtrový fluidní popel a z něj připravené vzorky měly, jako jediné, již po prvním dnu dostatečné mechanické pevnosti aby mohly být odformovány. Ovšem tyto vzorky dosahovaly po 28 dnech normálního zrání velmi nízkých pevností (sodný louh: 3 MPa v tlaku a 1,2 MPa v tahu za ohybu; draselný louh: 4 MPa v tlaku a 1,7 MPa v tahu za ohybu). Po 28 dnech NZ také zvětšily svůj objem o cca 20 %. Tyto projevy mají stejné vysvětlení jako u popele ložového, avšak vzhledem k nižším obsahům uváděných složek v tomto popílku nedošlo k rozpadnutí vzorků.

#### 4.4 Testy na směsích aktivovaných sodným vodním sklem

Tato část práce studuje vliv množství přidaného sodného vodního skla k ocelářské strusce a již výše zmíněným popílkům na výsledné mechanické vlastnosti kompozitů připravených ze směsí, jejichž složení je uvedeno v tabulce č. 10.

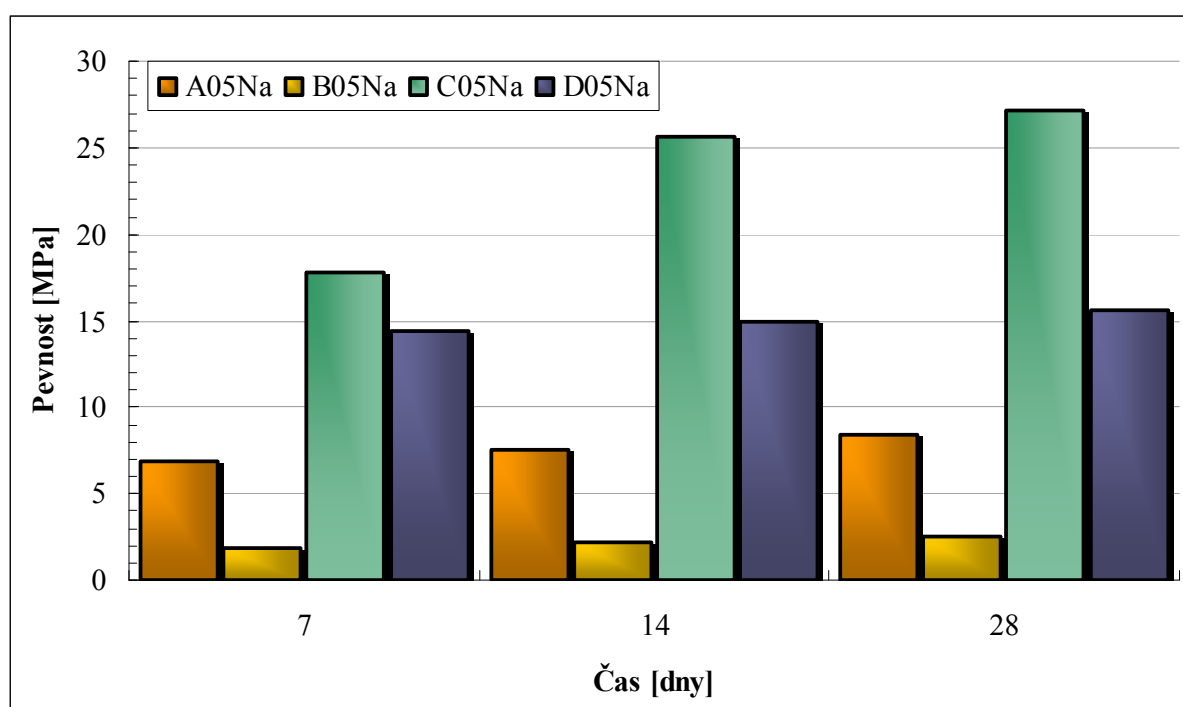
**Tabulka č. 10**

*Složení směsí aktivovaných vodním sklem sodným*

Složení	Směs	A05Na	A1Na	A2Na	A4Na
	Přídavek v.s. [%]	5	10	20	40
	Ocel. struska [g]	250	250	250	250
	Vodní sklo Na <sup>+</sup> [g]	13	25	50	100
	Voda [ml]	80	70	45	15
Složení	Směs	B05Na	B1Na	B2Na	B4Na
	Přídavek v.s. [%]	5	10	20	40
	Klasický popel [g]	250	250	250	250
	Vodní sklo Na <sup>+</sup> [g]	13	25	50	100
	Voda [ml]	65	40	30	0
Složení	Směs	C05Na	C1Na	C2Na	C4Na
	Přídavek v.s. [%]	5	10	20	40
	Ložový popel [g]	250	250	250	250
	Vodní sklo Na <sup>+</sup> [g]	13	25	50	100
	Voda [ml]	90	80	70	70
Složení	Směs	D05Na	D1Na	D2Na	D4Na
	Přídavek v.s. [%]	5	10	20	40
	Filtrový popel [g]	250	250	250	250
	Vodní sklo Na <sup>+</sup> [g]	13	25	50	100
	Voda [ml]	180	180	170	150

**Tabulka č. 11***Pevnosti směsí aktivovaných 5% přídatkem vodního skla sodného*

Pevnost [MPa]		A05Na	B05Na	C05Na	D05Na
TzO	7 dní	2,4	0,3	3,4	2,4
	14 dní	2,6	0,8	5,0	2,9
	28 dní	2,8	0,8	5,4	3,4
Tlak	7 dní	6,9	1,9	17,8	14,4
	14 dní	7,5	2,2	25,6	15,0
	28 dní	8,4	2,5	27,2	15,6
Objemová hmotnost [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]		1700	1300	1500	1100

**Obrázek č. 24***Graf vývoje pevnosti v tlaku směsí aktivovaných 5% přídatkem vodního skla sodného*

Kompozity z ocelářské strusky nabývaly již po sedmi dnech pevností v tlaku okolo 6-7 MPa, a ty byly i po 28 dnech normálního zrání téměř konstantní.

Výsledné mechanické vlastnosti směsí z klasického popílku byly velmi neuspokojivé. Obsah volného CaO je v této surovině velmi nízký a proto jsou za výsledné pevnosti zodpovědné de-facto pouze polysialátové vazby, které se za přítomnosti nízké koncentrace alkalického aktivátoru nemohou dostatečně vytvářet.

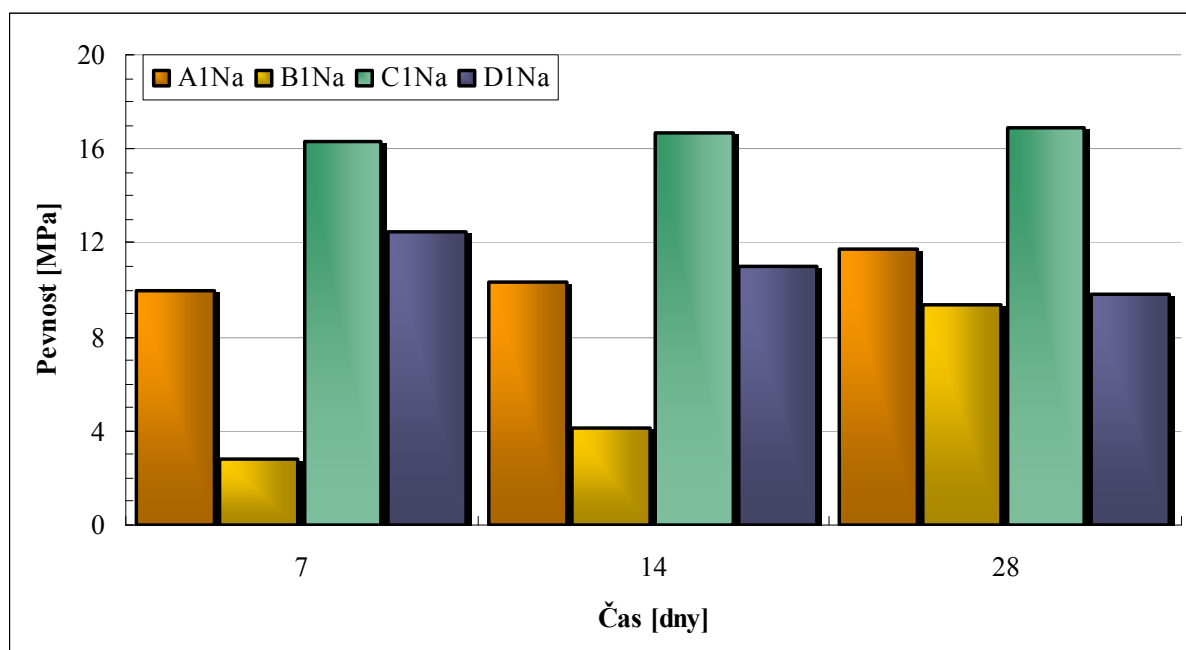
Dobrých mechanických vlastností dosahovaly vzorky z fluidního ložového popílku, které po 28 dnech NZ dosahovaly pevností až 5,4 MPa v tahu za ohybu a 27,2 MPa v tlaku. Těchto hodnot bylo dosaženo díky vysokému obsahu volného CaO a anhydritu, neboť mezi hydratačními produkty dominují CSH gel a ettringit, jež jsou nositeli prvotních pevností. Pro zformování geopolymerních fází bylo ve směsi pravděpodobně příliš malé množství alkálií.

Vzorky připravené z úletového fluidního popílku již po 7 dnech dosáhly relativně dobrých pevností, 2,4 MPa v tahu za ohybu a 14,4 MPa v tlaku, tyto hodnoty se však již v průběhu zrání výrazně nezvyšovaly (po 28 dnech NZ: 3,4 MPa v tahu za ohybu a 15,6 MPa v tlaku). Mohlo by to být způsobeno nižším obsahem volného CaO než v ložovém popelu.

**Tabulka č. 12**

*Pevnosti směsí aktivovaných 10% přídavkem vodního skla sodného*

	<b>Pevnost [MPa]</b>	<b>A1Na</b>	<b>B1Na</b>	<b>C1Na</b>	<b>D1Na</b>
<b>TzO</b>	7 dní	3,5	1,2	3,1	2,9
	14 dní	3,6	2,2	3,0	2,5
	28 dní	3,8	6,8	3,0	2,3
<b>Tlak</b>	7 dní	10,0	2,8	16,3	12,5
	14 dní	10,3	4,1	16,7	11,0
	28 dní	11,7	9,4	16,9	9,8
<b>Objemová hmotnost [kg·m<sup>-3</sup>]</b>		1700	1200	1500	1100



**Obrázek č. 25**

*Graf vývoje pevností v tlaku směsí aktivovaných 10% přídavkem vodního skla sodného*

U kompozitů připravených z ocelářské strusky je patrný trend zvyšování mechanických vlastností spolu se zvyšováním koncentrace alkalického aktivátoru. Po 28 dnech NZ dosahovali pevnosti v tahu za ohybu 3,8 MPa a v tlaku 11,7 MPa.

Klasický popílek ve směších s 10% přídavkem vodního skla dosáhl po 28 dnech NZ pevnosti 6,8 MPa v tahu za ohybu a 9,4 MPa v tlaku a tedy postupně také zvyšuje svoje pevnosti spolu s vyšším obsahem alkalického aktivátoru.



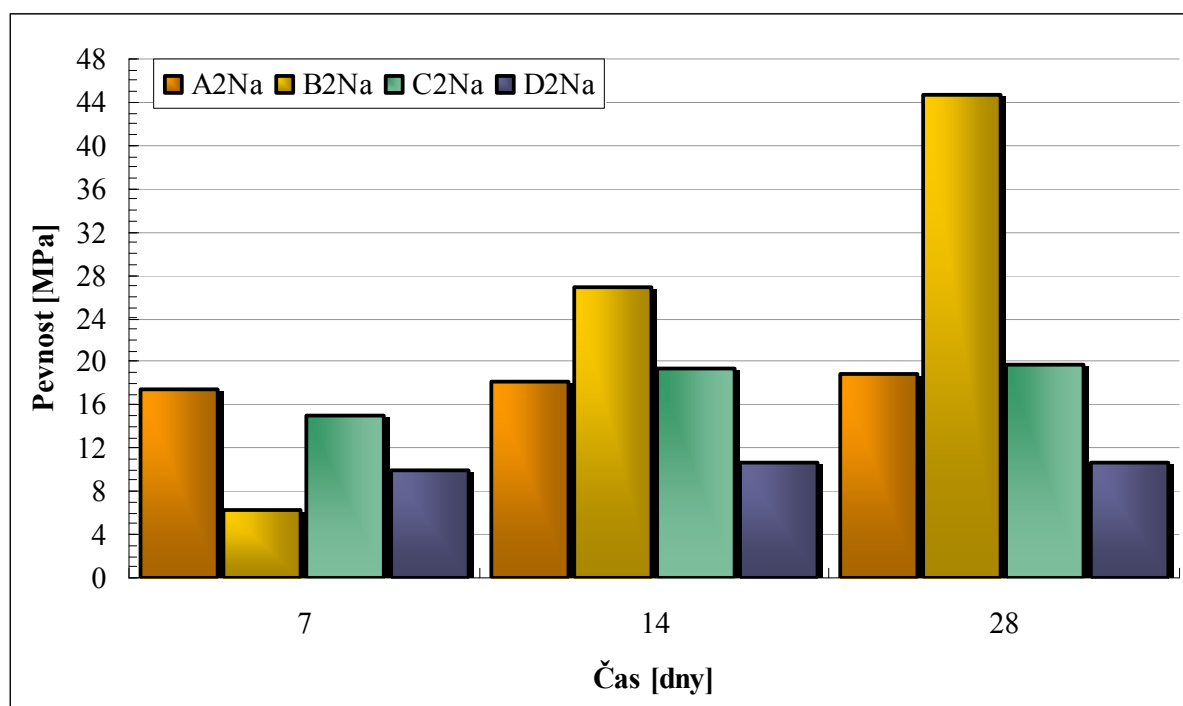
V případě ložového popele byl zaznamenán poněkud mírnější vývoj pevností, kdy již po sedmi dnech bylo dosaženo velmi dobrých hodnot. Tyto se již výrazně neměnily a po 28 dnech normálního zrání bylo dosaženo 3 MPa v tahu za ohybu a 16,9 MPa v tlaku.

Úletový fluidní popel dosáhl po sedmi dnech maximální hodnoty pevností, které se dále mírně snížily na konečných 2,3 MPa v tahu za ohybu a 9,8 MPa v tlaku po 28 dnech NZ.

**Tabulka č. 13**

*Pevnosti směsí aktivovaných 20% přídavkem vodního skla sodného*

Pevnost [MPa]		A2Na	B2Na	C2Na	D2Na
TzO	7 dní	4,1	1,8	2,7	2,9
	14 dní	5,0	4,5	3,3	2,9
	28 dní	5,3	13,3	3,3	3,1
Tlak	7 dní	17,5	6,3	15,0	10,0
	14 dní	18,1	26,9	19,4	10,6
	28 dní	18,9	44,7	19,7	10,6
Objemová hmotnost [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]		1800	1400	1600	1100



**Obrázek č. 26**

*Graf vývoje pevností v tlaku směsí aktivovaných 20% přídavkem vodního skla sodného*

Ocelářská struska při aktivaci 20% přídavkem vodního skla opět navýšila maximální hodnoty dosažených pevností. Po 28 dnech NZ zrání dosáhla pevností 5,3 MPa v tahu za ohybu a 18,9 MPa v tlaku.

Klasický popílek při tomto množství přidaného vodního skla (20 %) dosáhl několikrát vyšších pevností než ostatní testované druhotné suroviny. To je způsobeno množstvím obsaženého  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nositelem pevnosti v tomto případě byla geopolymerní struktura. To jen dokládá hypotézu o minimálním množství přidaného alkalického aktivátoru. Po 28 dnech NZ dosáhly pevnosti hodnot 13,3 MPa v tahu za ohybu a 44,7 MPa v tlaku.

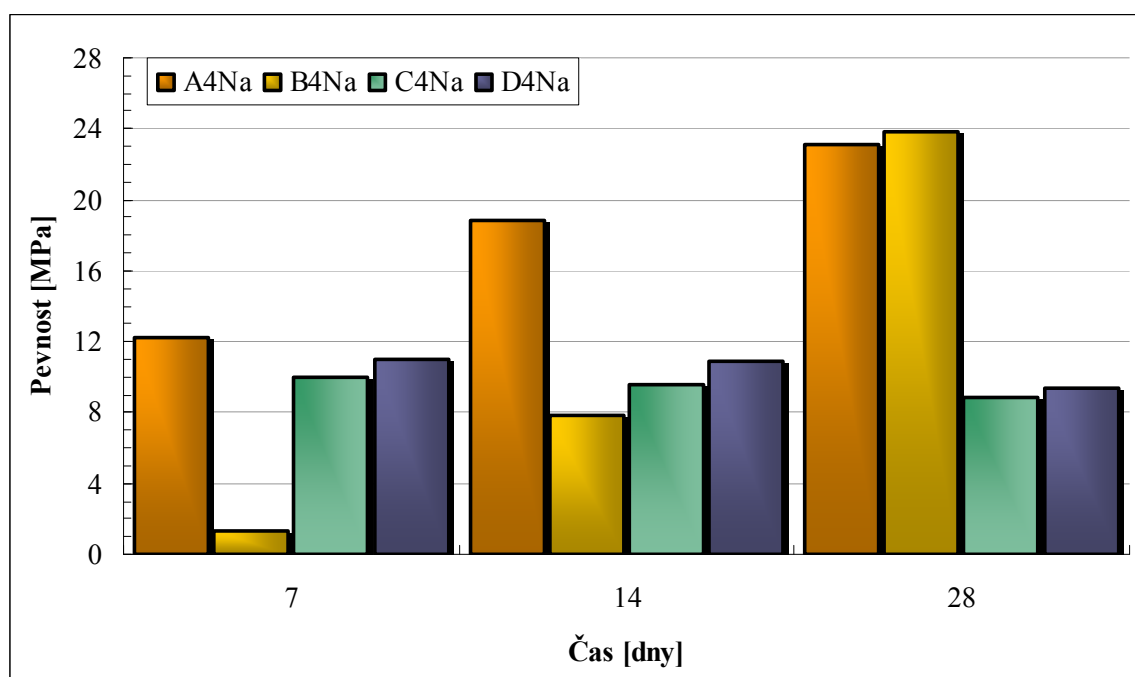
Také kompozity z ložového popele dosáhly po 28 dnech NZ dobrých, avšak ne tak vysokých pevností, jako při 5% přídavku. Zde se lze domnívat, že příliš vysoké množství alkálií blokovalo vznik standardních hydratačních produktů a tato reakce konkurovala vzniku geopolymerní struktury, jejíž tvorba byla vysokým obsahem alkálií více podporována.

Při 20% koncentraci alkalického aktivátoru se pevnosti vzorků připravených přídavkem úletového popílku k alkalickému aktivátoru dostaly již po sedmi dnech na uspokojivé hodnoty a ty se již v průběhu zrání příliš neměnily. Po 28 dnech NZ to byly pevnosti 3,1 MPa v tahu za ohybu a 10,6 MPa v tlaku. Mechanismus je zde obdobný jako u popele ložového.

**Tabulka č. 14**

*Pevnosti směsí aktivovaných 40% přídavkem vodního skla sodného*

	<b>Pevnost [MPa]</b>	<b>A4Na</b>	<b>B4Na</b>	<b>C4Na</b>	<b>D4Na</b>
<b>TzO</b>	7 dní	6,1	0,3	2,4	2,8
	14 dní	6,8	4,0	2,3	2,6
	28 dní	7,6	8,0	1,9	1,9
<b>Tlak</b>	7 dní	12,2	1,3	10,0	11,0
	14 dní	18,8	7,8	9,6	10,9
	28 dní	23,1	23,8	8,9	9,4
<b>Objemová hmotnost [<math>\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}</math>]</b>		1900	1400	1600	1100



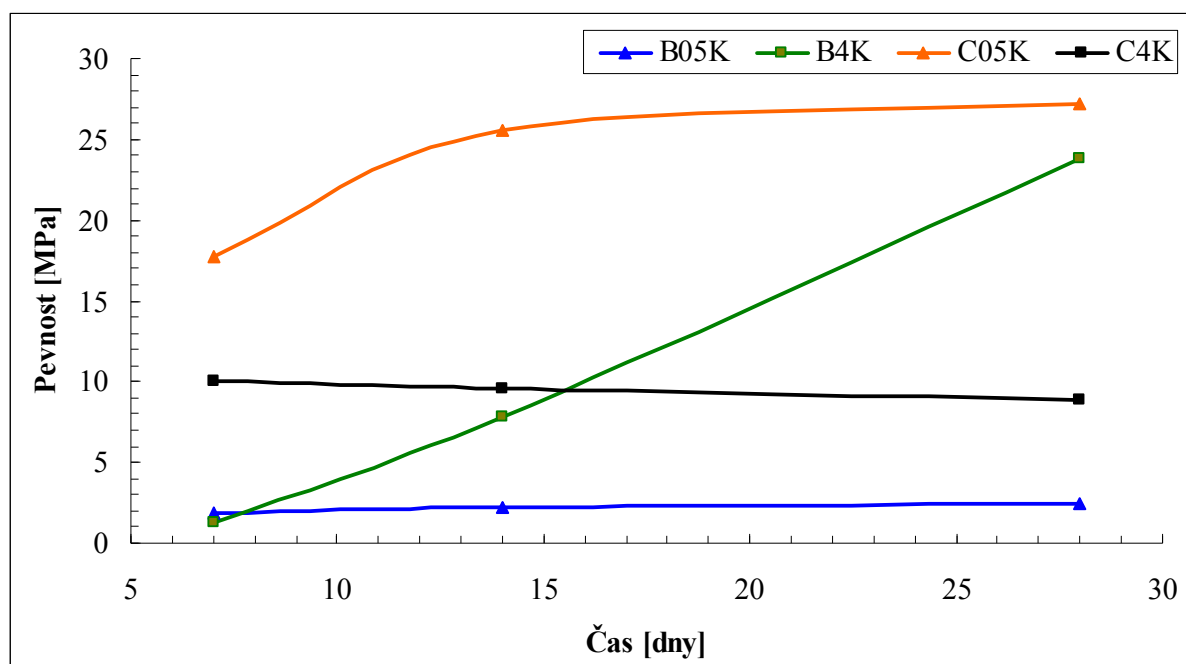
**Obrázek č. 27**

*Graf vývoje pevností v tlaku směsí aktivovaných 40% přídavkem vodního skla sodného*

Kompozity připravené smísením ocelářské strusky a 40% přídavku vodního skla dosáhly maximálních hodnot pevností. Je tedy zřejmé, že tato surovina má dobrý potenciál pro přípravu kompozitů alkalickou cestou.

Vzorky připravené ze směsí klasického popílku opět vykázaly strmý vzrůst pevností, ovšem již se nepřiblížily maximálním hodnotám dosažených při použití 20 % alkalického aktivátoru. Zde můžeme tvrdit, že optimální množství pro aktivaci klasického popílku takového složení se pohybuje mezi 20-30 %.

V případě fluidních popílků se opakovaly trendy popsané v kapitolách výše.

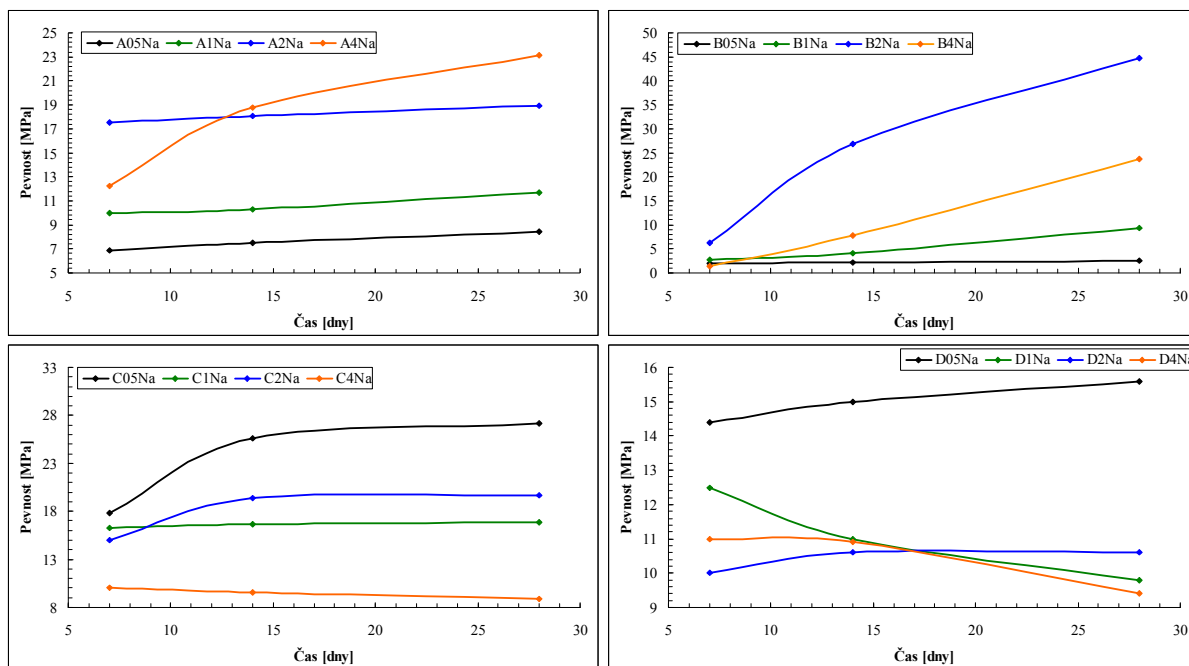


**Obrázek č. 28**

*Srovnání vývoje pevností směsí z klasického a ložového popele na množství sodného alkalického aktivátoru*

Z grafu je patrné, že klasický popílek za přítomnosti malých množství alkálie není schopný vytvořit dostatečně pevné geopolymerní struktury. Díky nízkému obsahu volného CaO a anhydritu se CSH gel a ettringit v podstatě nevytvářejí. Ovšem při použití vyšších množství alkalického aktivátoru dochází během 28 dnů k vytvoření kompaktní geopolymerní struktury a dosažené pevnosti v tlaku mohou být i vyšší v porovnání s ložovým popelem.

V případě ložového popele je trend vývoje mechanických vlastností téměř opačný s porovnáním s klasickým popílkem. Ložový popel při smíchání s vodou s obsahem malého množství alkálie přednostně vytváří, díky obsahu volného CaO a anhydritu, CSH gel a ettringit a geopolymerní vazby vyrváří v kompozitu pouze minoritní složku. Avšak při použití 40% přídavku alkalického aktivátoru dochází k zablokování vývoje CSH gelu a ettringitu, které se v menším množství stihnou zformovat (počáteční pevnosti), ovšem vývoj produktů alkalické reakce nedovolí jejich zrání a dochází i k poklesu pevností, z důvodu rozrušení již vytvořených vazeb právě produkty geopolymerních reakcí.



**Obrázek č. 29**

*Závislosti vývoje pevností jednotlivých kompozitů na množství použitého sodného alkalického aktivátoru*

Jak je z předcházejícího textu patrné, vývoj pevností závisí nejen na množství použitého alkalického aktivátoru, ale minimálně stejnou měrou i na složení surovin. Na obrázku č 29 je tedy znázorněn vývoj pevností jednotlivých kompozitů na množství použitého alkalického aktivátoru. Je možné říci, že všechny kompozity připravené ze surovin obsahujících vyšší množství volného CaO a anhydritu (filtrový popílek a především ložový popel) dosahují při nízkých koncentracích přidaného vodního skla, již v krátkém čase, dobrých pevností právě díky vzniku CSH gelu a ettringitu. Se vzrůstající koncentrací přidaného vodního skla již není vývoj pevností tak dramatický a při vyšších koncentracích dochází i k poklesu pevností.

Kompozity připravené z klasického popílku, který téměř neobsahuje volné CaO, dosahují při nízkých koncentracích vodního skla velmi nízkých pevností. Se vzrůstající koncentrací se však vývoj pevností zvyšuje, díky stále vyššímu obsahu geopolymerních reakčních produktů, kterému právě napomáhá složení popílku (především vysoký obsah  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Složení ocelářské strusky se v tomto ohledu zdá být velmi blízké ideální hodnotě pro přípravu alkalicky aktivovaných materiálů, protože pevnosti kompozitů z ní připravených rostly s koncentrací přidaného vodního skla a můžeme se tedy domnívat, že ve složení strusky jsou oxidy zastoupeny v téměř ideálním poměru.

#### 4.5 Testy na směsích aktivovaných draselným vodním sklem

Tato část práce studuje vliv množství přidaného draselného vodního skla k ocelářské strusce k již výše zmíněným popílkům na výsledné mechanické vlastnosti kompozitů připravených ze směsí, jejichž složení je uvedeno v tabulce č. 15.

**Tabulka č. 15**

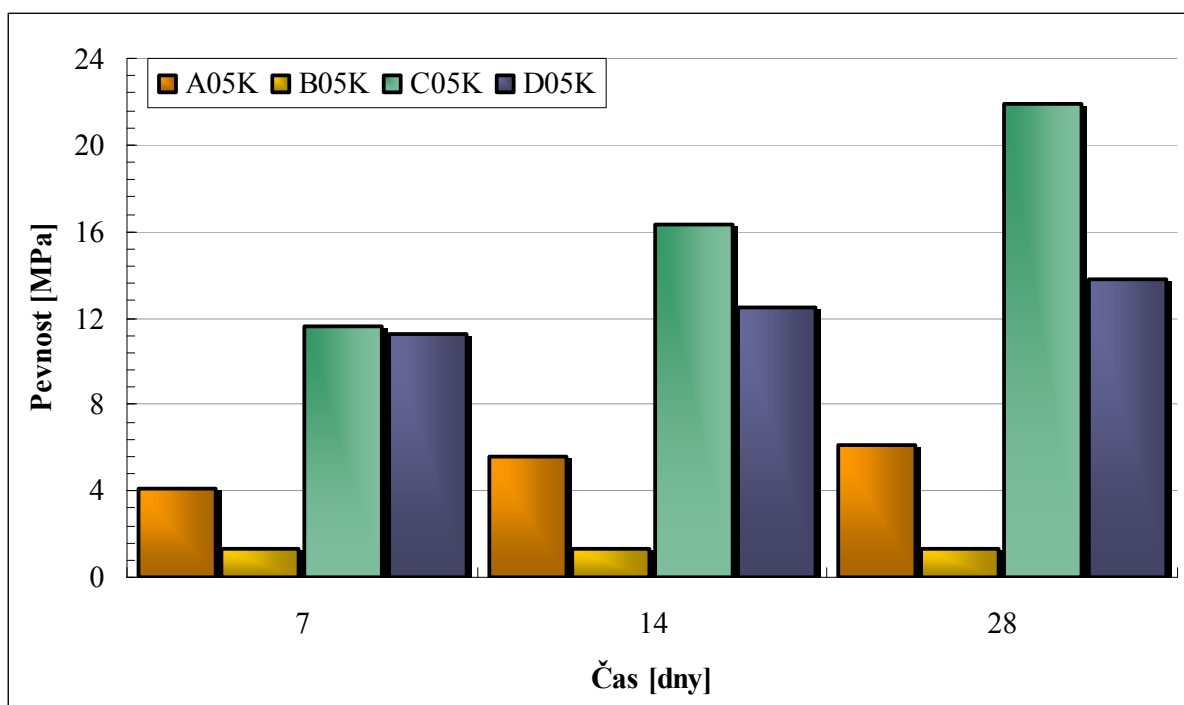
*Složení směsí aktivovaných sodným sklem draselným*

Složení	Směs	A05K	A1K	A2K	A4K
	Přídavek v.s. [%]	5	10	20	40
	Ocel. struska [g]	250	250	250	250
	Vodní sklo K <sup>+</sup> [g]	13	25	50	100
	Voda [ml]	80	80	35	0
Složení	Směs	B05K	B1K	B2K	B4K
	Přídavek v.s. [%]	5	10	20	30
	Klasický popel [g]	250	250	250	340
	Vodní sklo K <sup>+</sup> [g]	13	25	50	100
	Voda [ml]	70	70	30	0
Složení	Směs	C05K	C1K	C2K	C4K
	Přídavek v.s. [%]	5	10	20	40
	Ložový popel [g]	250	250	250	250
	Vodní sklo K <sup>+</sup> [g]	13	25	50	100
	Voda [ml]	100	75	75	40
Složení	Směs	D05K	D1K	D2K	D4K
	Přídavek v.s. [%]	5	10	20	40
	Filtrový popel [g]	250	250	250	250
	Vodní sklo K <sup>+</sup> [g]	13	25	50	100
	Voda [ml]	190	170	150	110

**Tabulka č. 16**

*Pevnosti směsí aktivovaných 5% přídavkem vodního skla draselného*

TzO	Pevnost [MPa]	A05K	B05K	C05K	D05K
	7 dní	1,4	0,3	2,2	2,3
	14 dní	2,0	0,3	3,8	2,3
	28 dní	2,4	0,3	4,6	3,5
Tlak	7 dní	4,1	1,3	11,6	11,3
	14 dní	5,6	1,3	16,3	12,5
	28 dní	6,1	1,3	21,9	13,8
Objemová hmotnost [kg·m <sup>-3</sup> ]		1600	1200	1500	1100



**Obrázek č. 30**

*Graf vývoje pevností v tlaku směsí aktivovaných 5% přídavkem vodního skla draselného*

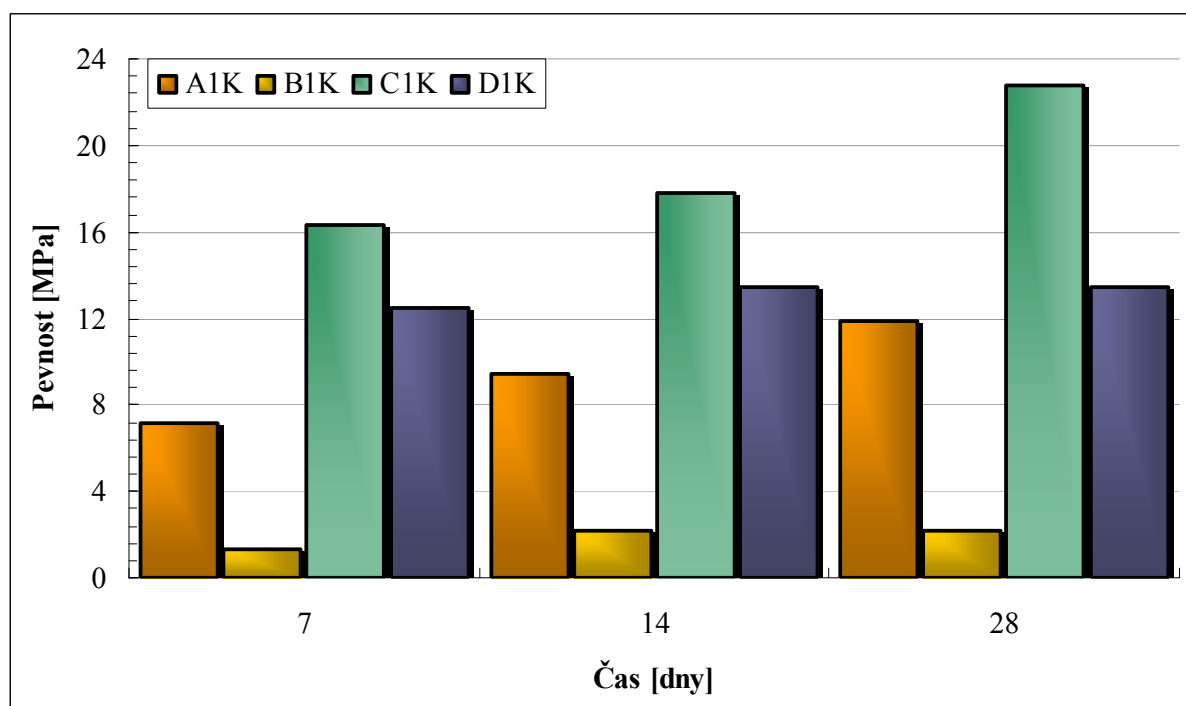
Dosažené pevnosti kompozitů vykazují podobnou tendenci jako v případě použití vodního skla sodného, což patrně souvisí s okolnostmi zmíněnými již v kapitole 4.4. Vzorky připravené z ocelářské strusky dosahovaly po 28 dnech NZ pevností 2,4 MPa v tahu za ohybu a 6,1 MPa v tlaku.

Klasický popílek v kompozitech aktivovaných přídavkem 5 % vodního skla dosahoval nižších pevností v tlaku než tomu bylo při použití sodného vodního skla, to bylo způsobeno faktem, že sodné vodní sklo obsahovalo 36-38 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , kdežto vodní sklo draselné pouze 8-10 %  $\text{K}_2\text{O}$  a tak zde bylo cca 4x méně alkálií při stejném hmotnostním přídavku aktivátoru.

Kompozity připravené z fluidních popílků dosáhly aktivací 5% vodním sklem draselným po 28 dnech NZ relativně dobrých pevností (ložový popel: 4,6 MPa v tahu za ohybu a 21,9 MPa v tlaku; filtrový popílek: 3,5 MPa v tahu za ohybu a 13,8 MPa v tlaku). Důvodem je opět vznik CSH fáze a ettringitu.

**Tabulka č. 17***Pevnosti směsí aktivovaných 10% přídavkem vodního skla draselného*

Pevnost [MPa]		A1K	B1K	C1K	D1K
TzO	7 dní	1,9	0,3	3,9	2,9
	14 dní	2,6	0,7	3,9	2,9
	28 dní	3,6	0,7	4,0	2,8
Tlak	7 dní	7,2	1,3	16,3	12,5
	14 dní	9,4	2,2	15,6	13,4
	28 dní	11,9	2,2	22,8	13,4
Objemová hmotnost [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]		1600	1200	1500	1100

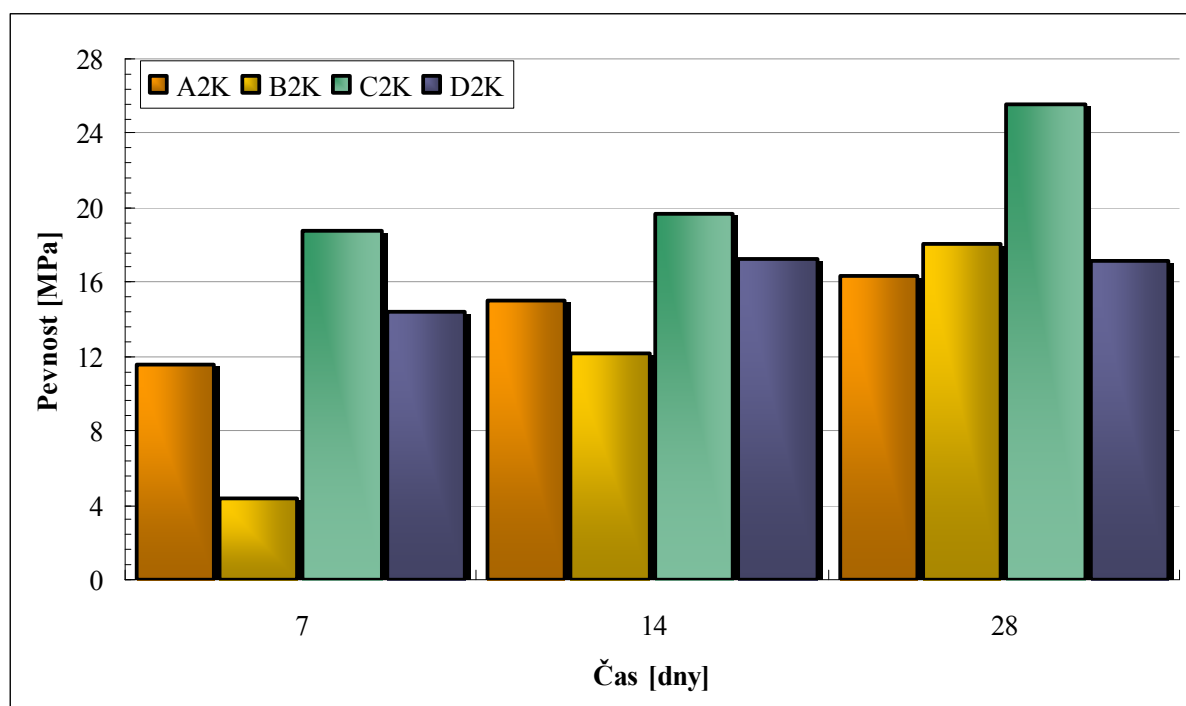
**Obrázek č. 31***Graf vývoje pevností v tlaku směsí aktivovaných 10% přídavkem vodního skla draselného*

U 10% přídavku draselného vodního skla bylo nejvyšších pevností dosaženo u fluidních popílků z důvodu obsahu volného vápna a anhydritu, struska měla pevnosti téměř shodné jako u stejného přídavku skla sodného a klasický popílek, díky nízkému obsahu alkálií, měl pevnosti třetinové než u aktivace sodným sklem. Tento trend se vyvíjel obdobně i v případě 20% přídavku jak dokumentuje tabulka č. 18 a obrázek č. 32.

**Tabulka č. 18**

*Pevnosti směsí aktivovaných 20% přídavkem vodního skla draselného*

Pevnost [MPa]		A2K	B2K	C2K	D2K
TzO	7 dní	3,4	2,9	3,1	2,5
	14 dní	3,7	4,7	3,8	2,5
	28 dní	4,7	7,8	5,2	2,6
Tlak	7 dní	11,6	4,4	18,8	14,4
	14 dní	15,0	12,2	19,7	17,2
	28 dní	16,3	18,1	25,6	17,1
Objemová hmotnost [kg·m <sup>-3</sup> ]		1800	1400	1500	1100



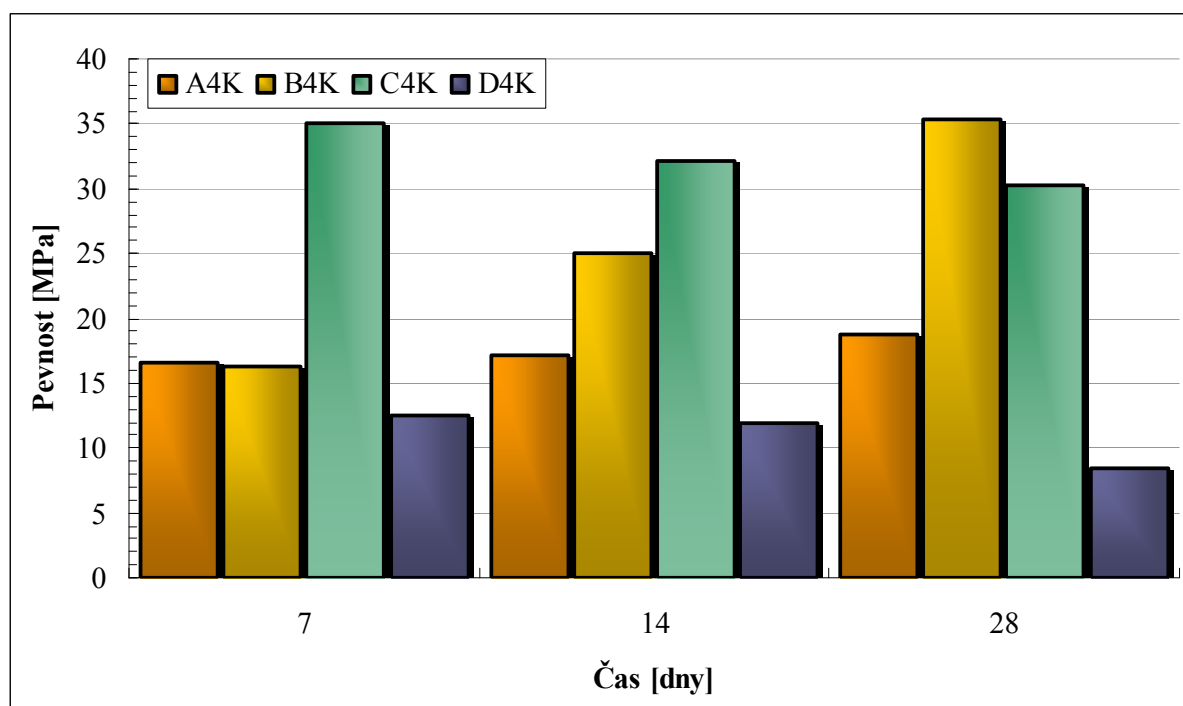
**Obrázek č. 32**

*Graf vývoje pevnosti v tlaku směsí aktivovaných 20% přídavkem vodního skla draselného*



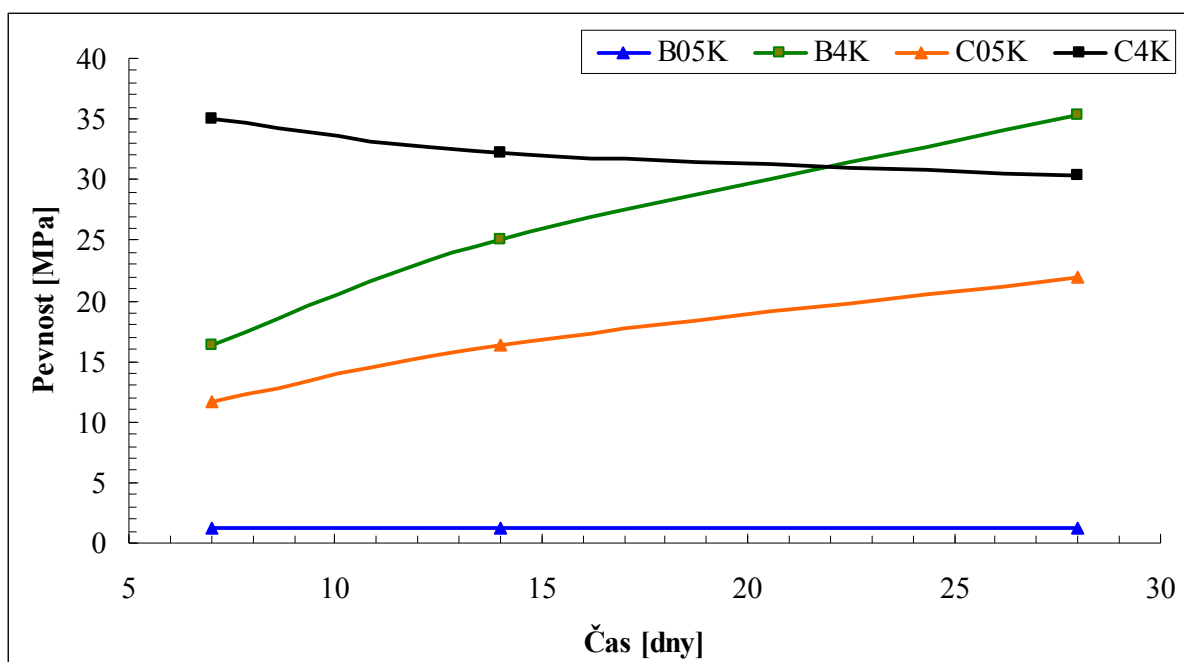
**Tabulka č. 19***Pevnosti směsí aktivovaných 40% přídavkem vodního skla draselného*

Pevnost [MPa]		A4K	B4K	C4K	D4K
TzO	7 dní	4,8	4,7	8,8	2,9
	14 dní	4,7	5,8	7,2	2,9
	28 dní	5,1	6,9	6,8	2,7
Tlak	7 dní	16,6	16,3	35	12,5
	14 dní	17,2	25,0	32,2	11,9
	28 dní	18,8	35,3	30,3	8,4
Objemová hmotnost [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]		1800	1300	1500	1100

**Obrázek č. 33***Graf vývoje pevností v tlaku směsí aktivovaných 40% přídavkem vodního skla draselného*

Obdobně vypadala situace i při 40% přídavku, avšak zde bylo dosaženo výborných mechanických vlastností u klasického popílku což potvrzuje, že v systému bylo již dost alkálií. Pevnosti byly vyšší než v případě stejného přídavku sodného skla, takže lze usuzovat, že pro klasický popílek bude optimální přídavek draselného vodního skla 40-50 %. Avšak stálo by za to zamyslet se v tomto případě nad ekonomickou stránkou věci.

U ostatních testovaných surovin byl trend shodný jako v předchozích případech. Srovnání maximálních a minimálních přídavků na draselného vodního skla na ložovém popelu a klasickém popelu dokumentuje obrázek č. 34.

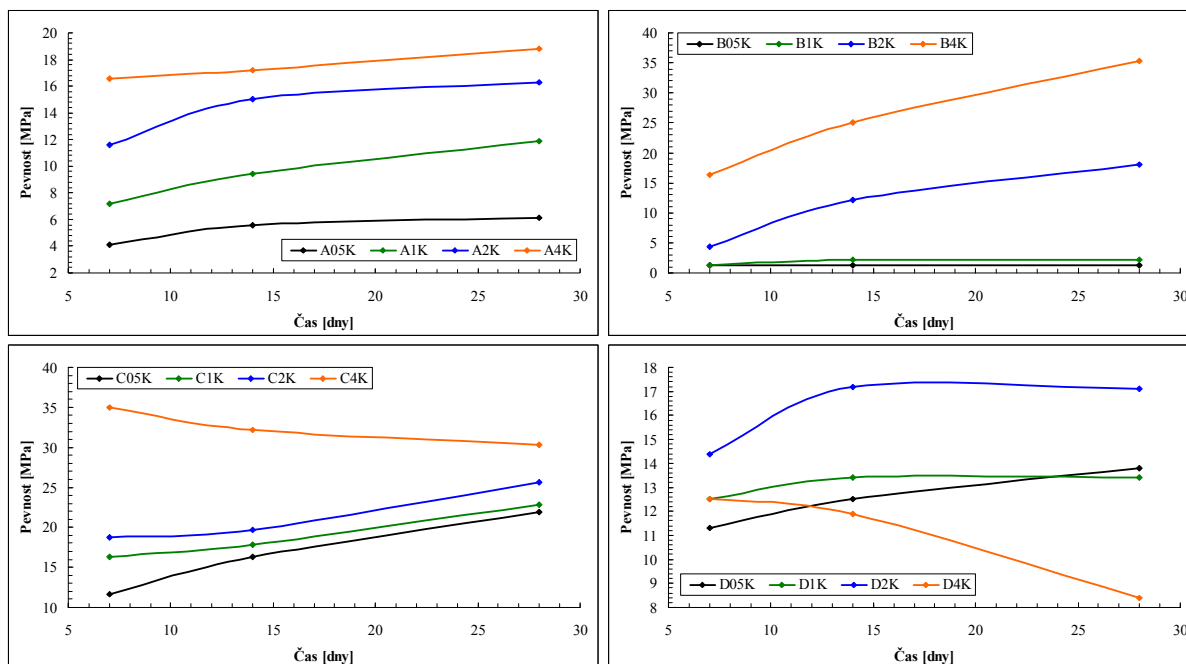


**Obrázek č. 34**

*Srovnání vývoje pevností směsí z klasického a ložového popele na množství draselného alkalického aktivátoru*

Z grafu je tedy patrné, že při použití malých množství alkalického aktivátoru jednoznačně dominují produkty vznikající reakcí volného CaO a anhydritu s vodou, za vzniku CSH gelu a ettringitu (z čehož profitují fluidní popílký). Při těchto koncentracích dochází k tvorbě geopolymerních produktů jen ve velmi malé míře.

Se zvyšující se koncentrací alkalického aktivátoru však dochází k blokování tvorby CSH gelu a ettringitu a na jejich místo se dostávají produkty alkalicko-křemičité reakce, které v průběhu zrání dokonce porušují vazby vzniklé v prvních hodinách zrání kompozitu (což zase nahrává vývoji pevností ve směsích klasického popílku).



**Obrázek č. 35**

*Závislosti vývoje pevností jednotlivých kompozitů na množství použitého draselného alkalického aktivátoru*

Z grafů na obrázku č. 35 je možné vyčíst, že vývoj pevností v závislosti na koncentraci alkalického aktivátoru je analogický vývoji diskutovanému v kapitole 4.4 a můžeme tedy říci, že opět nejefektivnější složení se jeví u ocelářské strusky, kdy se zvyšující se koncentrací dochází ke zvýšení pevností.

V případě klasického popílku je patrné, že pro dobré výsledné pevnosti je nutné jej aktivovat vyššími objemy alkalického aktivátoru.

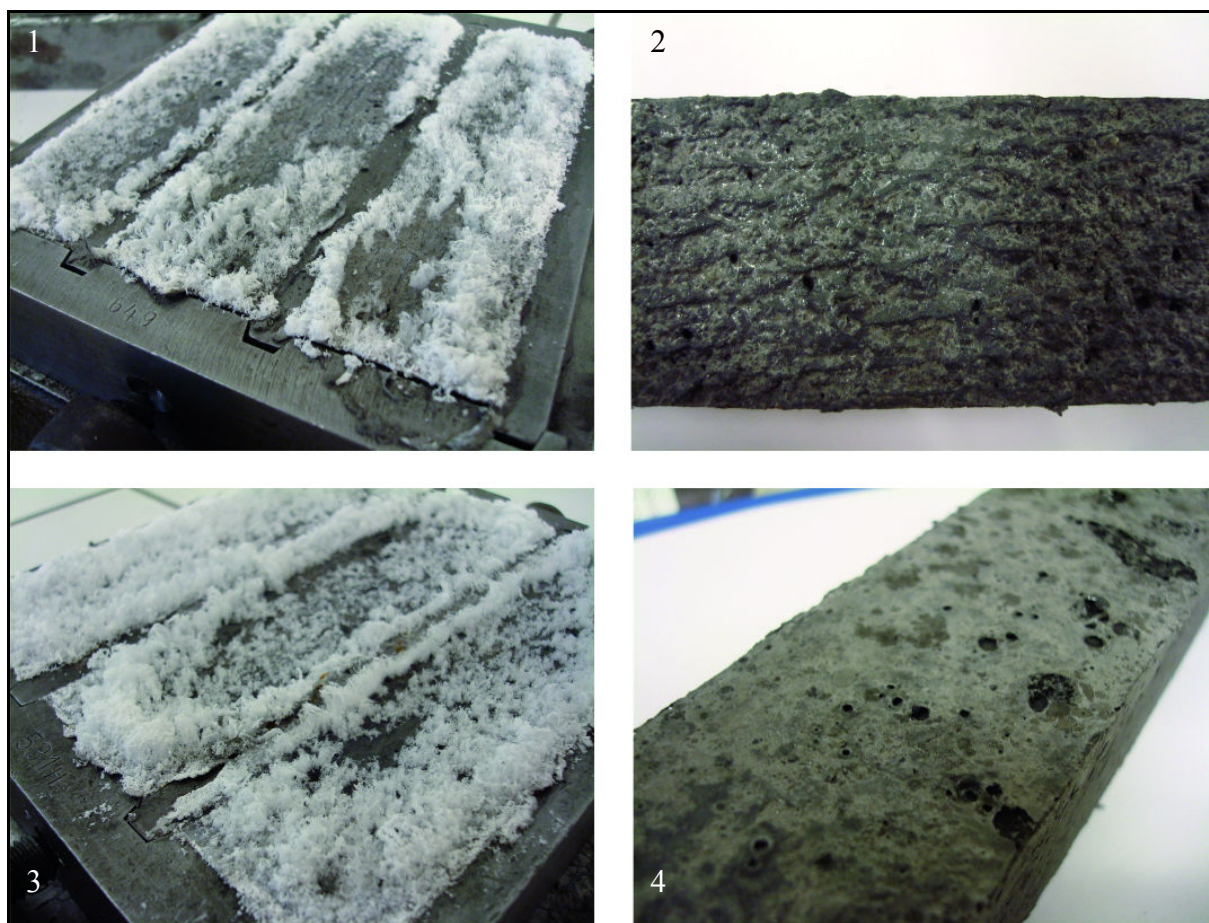
Pro fluidní popílky opět platí, že k růstu pevností během zrání je nutná určitá hranice množství použitého alkalického aktivátoru. Po překročení této pomyslné hranice dochází k nahrazení prvotních vazeb novými (vznikající vazby geopolymerních reakcí) a tedy i ke snížení pevností v průběhu zrání.

#### 4.6 Možnosti přípravy malt z alkalickým pojivem na bázi druhotných surovin

V této kapitole popisuje testy na maltách, kde jsou jako pojiva testována výše popsané alkalicky aktivované systémy s matricí z druhotných surovin.

Malty byly připraveny v poměru 25:75 (pojivo : písek) a písek byl smíchán v poměru 1:1:1 z ČSN normových písků (jemný : střední : hrubý). Malty nebyly připraveny z klasického popílku za použití 5 a 10% koncentrace alkalické složky z důvodu nízkých pevností na připravených vzorcích past. U malt bylo také sledováno množství výkvětů (toto platí pro malty připravené ze sodného vodního skla, které tvořily výkvěty všechny, kdežto malty připravené s draselným vodním sklem byly bez výkvětů (obrázek č. 38).

Pro klasické malty samotné platí, že k praktickému využití je nutné, aby dosahovaly minimálních pevností 5-6 MPa v tlaku.



**Obrázek č. 36**

*Srovnání výkvětů u připravených kompozitů testovaných malt:*

*1) CM1Na, 2) CM1K, 3) CM2Na, 4) CM2K*

#### 4.6.1 Testy na maltách s matricí aktivovanou sodným vodním sklem

Tato kapitola se zaměřuje na prověření mechanických vlastností malt připravených na bázi alkalických pojiv z druhotných surovin aktivovaným sodným vodním sklem o různých přídavcích vodního skla k druhotné surovině.

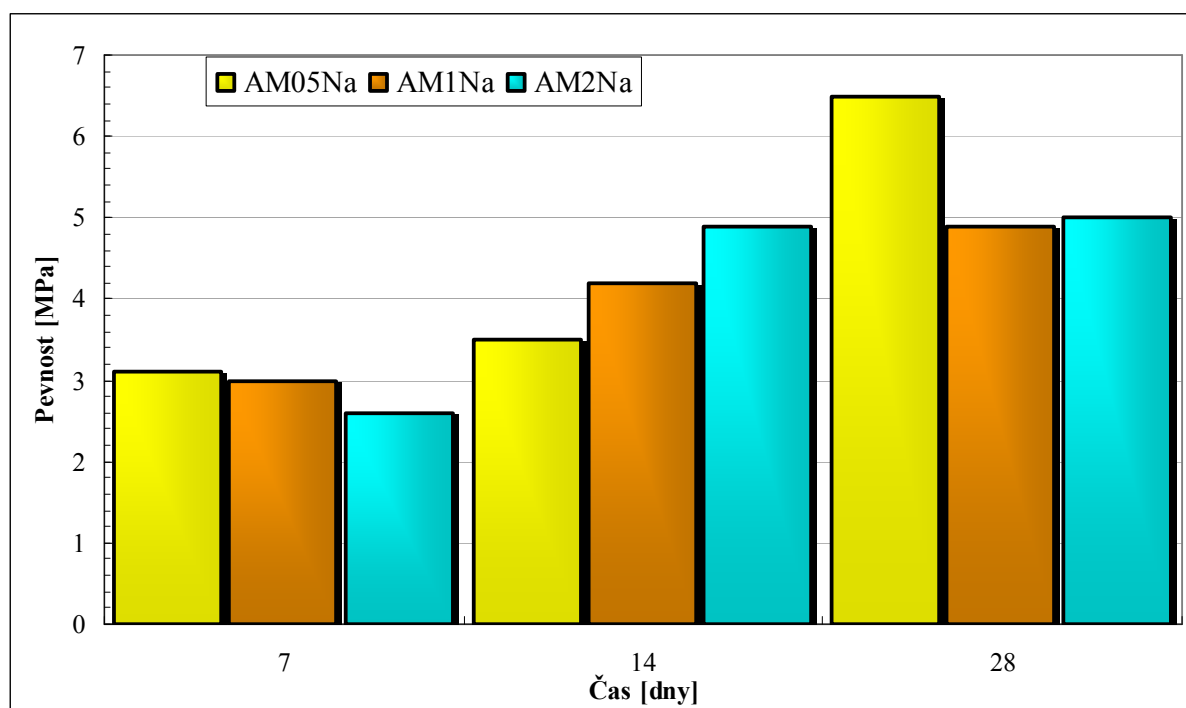
**Tabulka č. 20**

Směs		AM05Na	AM1Na	AM2Na
Složení	Přídavek v.s. [%]	5	10	20
	Ocel. struska [g]	375	375	375
	Vodní sklo Na <sup>+</sup> [g]	19	38	75
	Písek [g]	1125	1125	1125
	Voda [ml]	190	190	190
Směs		BM05Na	BM1Na	BM2Na
Složení	Přídavek v.s. [%]	-	-	20
	Klasický popel [g]	-	-	375
	Vodní sklo Na <sup>+</sup> [g]	-	-	75
	Písek [g]	-	-	1125
	Voda [ml]	-	-	120
Směs		CM05Na	CM1Na	CM2Na
Složení	Přídavek v.s. [%]	5	10	20
	Ložový popel [g]	375	375	375
	Vodní sklo Na <sup>+</sup> [g]	19	38	75
	Písek [g]	1125	1125	1125
	Voda [ml]	230	235	240
Směs		DM05Na	DM1Na	DM2Na
Složení	Přídavek v.s. [%]	5	10	20
	Filtrový popel [g]	375	375	375
	Vodní sklo Na <sup>+</sup> [g]	19	38	75
	Písek [g]	1125	1125	1125
	Voda [ml]	330	330	350

**Tabulka č. 21**

*Pevnosti malt připravených z ocelářské strusky s přidavkem vodního skla sodného*

Pevnost [MPa]		AM05Na	AM1Na	AM2Na
TzO	7 dní	0,9	1,1	1
	14 dní	1	1,2	1,7
	28 dní	1,7	1,3	1,7
Tlak	7 dní	3,1	3	2,6
	14 dní	3,5	4,2	4,9
	28 dní	6,5	4,9	5
Objemová hmotnost [kg·m <sup>-3</sup> ]		1900	1900	1900



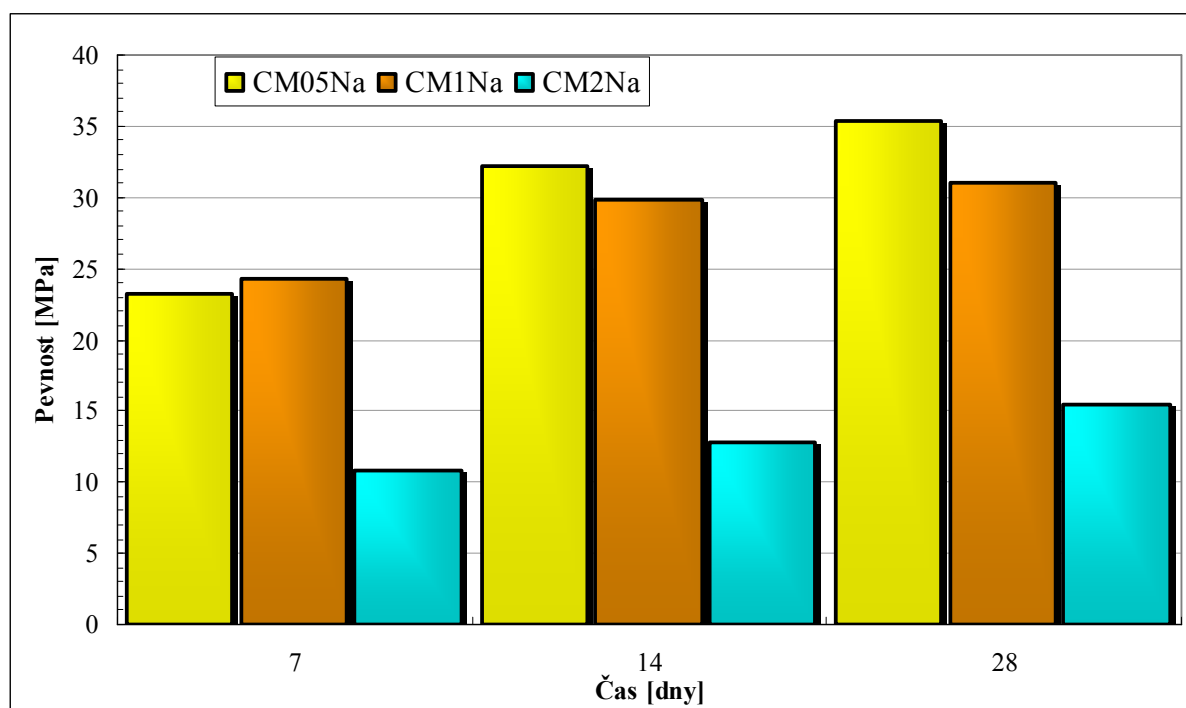
**Obrázek č. 37**

*Graf vývoje pevností v tlaku malt z ocelářské strusky aktivovaných vodním sklem sodným*

Z grafu je patrné, že nejlepších pevností dosahovaly vzorky připravené z ocelářské strusky s přidavkem 5 % vodního skla sodného. Obecně lze tvrdit, že ve vzorcích docházelo k tvorbě geopolymerních vazeb, neboť pevnosti všech malt rostly. Po 28 dnech NZ dosáhly vzorky malty aktivované 5% přidavkem vodního skla sodného pevností 1,7 MPa v tahu za ohybu a 5,6 MPa v tlaku.

**Tabulka č. 22***Pevnosti malt připravených z ložového popele s přidavkem vodního skla sodného*

Pevnost [MPa]		CM05Na	CM1Na	CM2Na
TzO	7 dní	3,7	3,6	1,7
	14 dní	4,2	5	2
	28 dní	5	5,1	2,1
Tlak	7 dní	23,2	24,3	10,8
	14 dní	32,2	29,8	12,8
	28 dní	35,4	31	15,4
Objemová hmotnost [kg·m <sup>-3</sup> ]		2000	2000	1900

**Obrázek č. 38***Graf vývoje pevností v tlaku malt z ložového popele aktivovaných vodním sklem sodným*

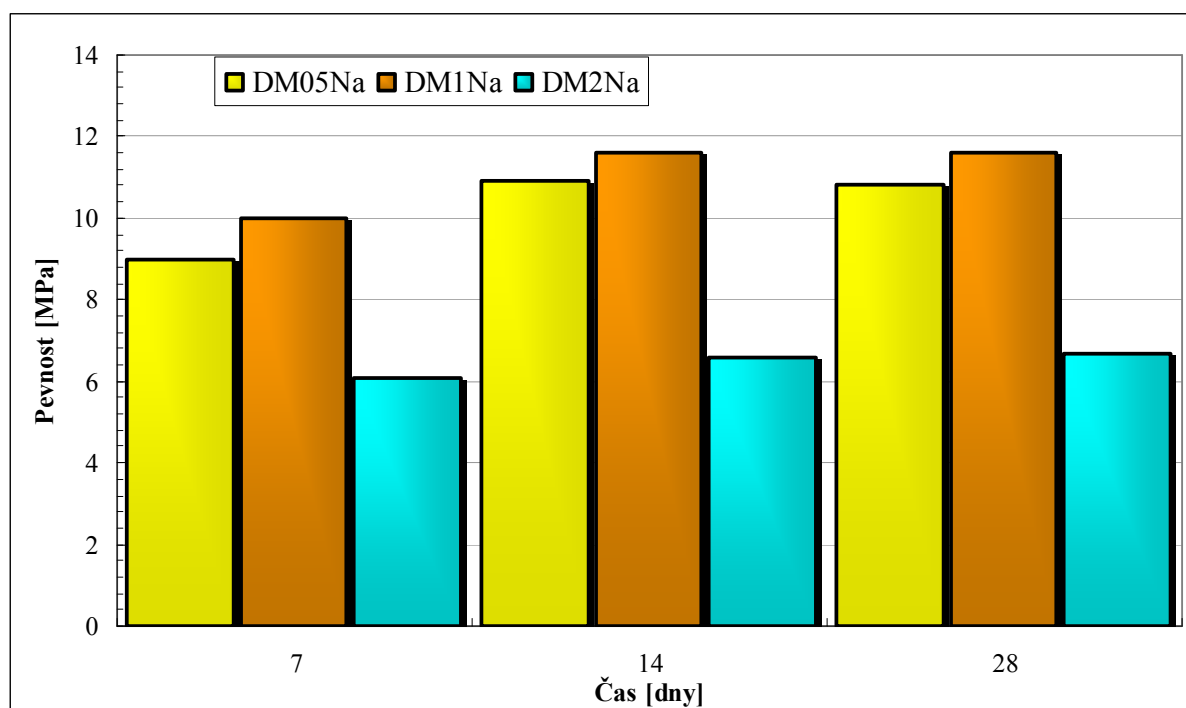
Malty připravené z ložového popele dosahovaly relativně vysokých hodnot pevností, kdy vzorky aktivované 5% přidavkem vodního skla sodného dosáhly pevností 5 MPa v tahu za ohybu a 35,4 MPa v tlaku. Je to patrně opět způsobeno přítomností volného CaO v popelu, který při reakci na ettringit dopomáhá k mnohem vyšším pevnostem. Tento trend je způsoben faktem, že při zvyšování přidavku vodního skla jsou reakce vzniku klasických hydratačních produktů v konkurenci s tvorbou geopolymerní struktury. V tomto případě se vytvoří fáze jež jsou nositeli pevnosti v nedostatečném množství a tím jsou eliminovány pojivové vlastnosti.



**Tabulka č. 23**

*Pevnosti malt připravených z filtrového popele s přidavkem vodního skla sodného*

Pevnost [MPa]		DM05Na	DM1Na	DM2Na
TzO	7 dní	2	2	1,6
	14 dní	2,1	2	1,6
	28 dní	2,1	2,1	1,7
Tlak	7 dní	9	10	6,1
	14 dní	10,9	11,6	6,6
	28 dní	10,8	11,6	6,7
Objemová hmotnost [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]		1800	1900	1800



**Obrázek č. 39**

*Graf vývoje pevností v tlaku malt z filtrového popele aktivovaných vodním sklem sodným*

Z grafu je možné vyčíst, že nejvyšších hodnot pevností dosáhly malty připravené z filtrového popílku s 10% přidavkem sodného vodního skla, po 28 dnech NZ to je 2,1 MPa v tahu za ohybu a 11,6 MPa v tlaku. Mechanismus vývoje pevností je v tomto případě shodný jako v případě ložového popele.

#### 4.6.2 Testy na maltách s matricí aktivovanou sodným vodním sklem

Tato kapitola se zaměřuje na prověření mechanických vlastností malt připravených na bázi alkalických pojiv z druhotných surovin aktivovaným draselným vodním sklem o různých přídavcích vodního skla k druhotné surovině.

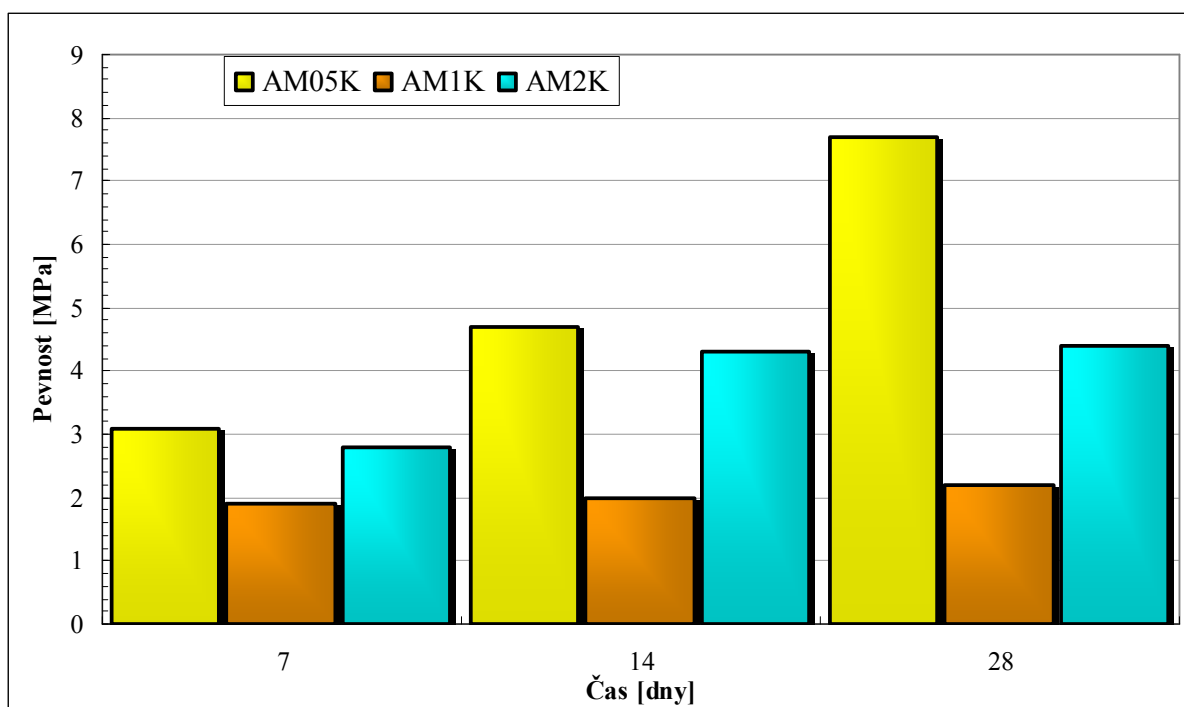
**Tabulka č. 24**

Směs		AM05K	AM1K	AM2K
Složení	Přídavek v.s. [%]	5	10	20
	Ocel. struska [g]	375	375	375
	Vodní sklo K <sup>+</sup> [g]	18,8	37,5	75
	Písek [g]	1125	1125	1125
	Voda [ml]	200	190	190
Směs		BM05K	BM1K	BM2K
Složení	Přídavek v.s. [%]	-	-	20
	Klasický popel [g]	-	-	375
	Vodní sklo K <sup>+</sup> [g]	-	-	75
	Písek [g]	-	-	1125
	Voda [ml]	-	-	120
Směs		CM05K	CM1K	CM2K
Složení	Přídavek v.s. [%]	5	10	20
	Ložový popel [g]	375	375	375
	Vodní sklo K <sup>+</sup> [g]	18,8	37,5	75
	Písek [g]	1125	1125	1125
	Voda [ml]	235	230	230
Směs		DM05K	DM1K	DM2K
Složení	Přídavek v.s. [%]	5	10	20
	Filtrový popel [g]	375	375	375
	Vodní sklo K <sup>+</sup> [g]	18,8	37,5	75
	Písek [g]	1125	1125	1125
	Voda [ml]	330	330	350

**Tabulka č. 25**

*Pevnosti malt připravených z ocelářské strusky s přídavkem vodního skla draselného*

Pevnost [MPa]		AM05K	AM1K	AM2K
TzO	7 dní	0,9	0,6	0,8
	14 dní	1,4	0,6	1,1
	28 dní	2,7	0,8	1,4
Tlak	7 dní	3,1	1,9	2,8
	14 dní	4,7	2	4,3
	28 dní	7,7	2,2	4,4
Objemová hmotnost [kg·m <sup>-3</sup> ]		1900	1800	1900



**Obrázek č. 40**

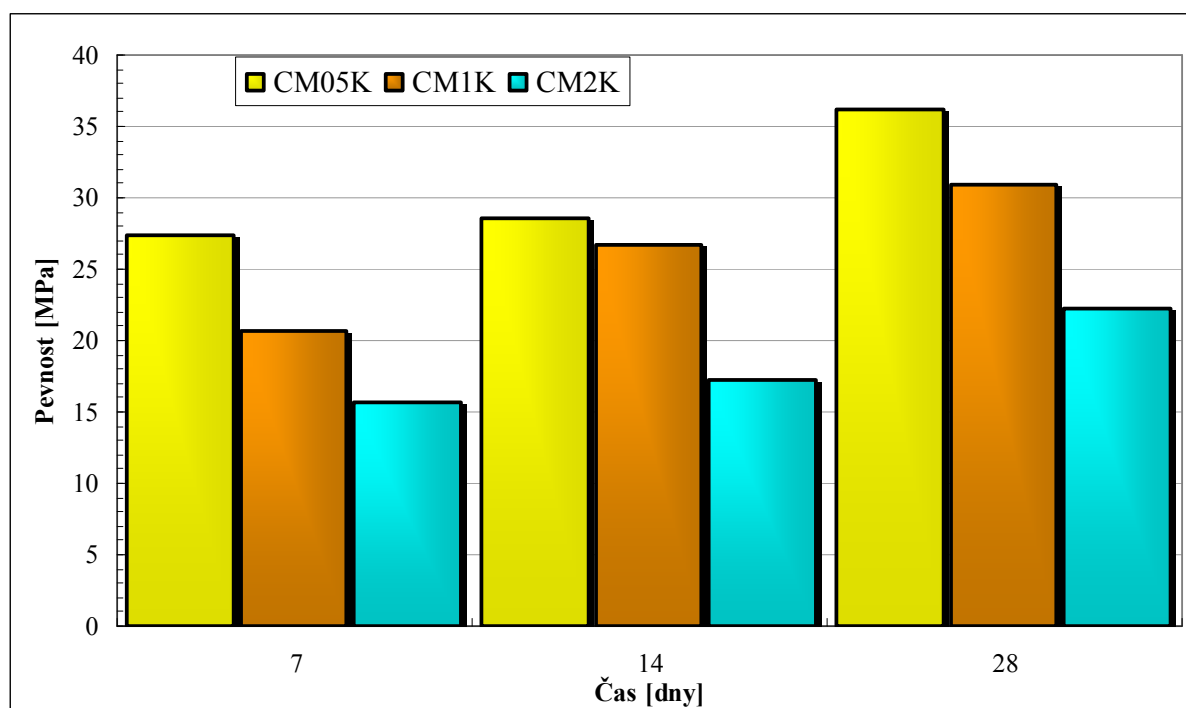
*Graf vývoje pevností v tlaku malt z ocelářské strusky aktivovaných vodním sklem draselným*

Malty připravené z ocelářské strusky s 5% přídavkem draselného vodního skla opět dosáhly nejvyšších pevností po 28 dnech NZ, jsou to hodnoty 2,7 MPa v tahu za ohybu a 7,7 MPa v tlaku.

**Tabulka č. 26**

*Pevnosti malt připravených z ložového popele s přidavkem vodního skla draselného*

Pevnost [MPa]		CM05K	CM1K	CM2K
TzO	7 dní	3,8	3,5	2,5
	14 dní	5	3,9	3,2
	28 dní	5,3	5,7	4,6
Tlak	7 dní	27,4	20,6	15,6
	14 dní	28,5	26,7	17,3
	28 dní	36,2	30,9	22,3
Objemová hmotnost [kg·m <sup>-3</sup> ]		2000	1900	1900



**Obrázek č. 41**

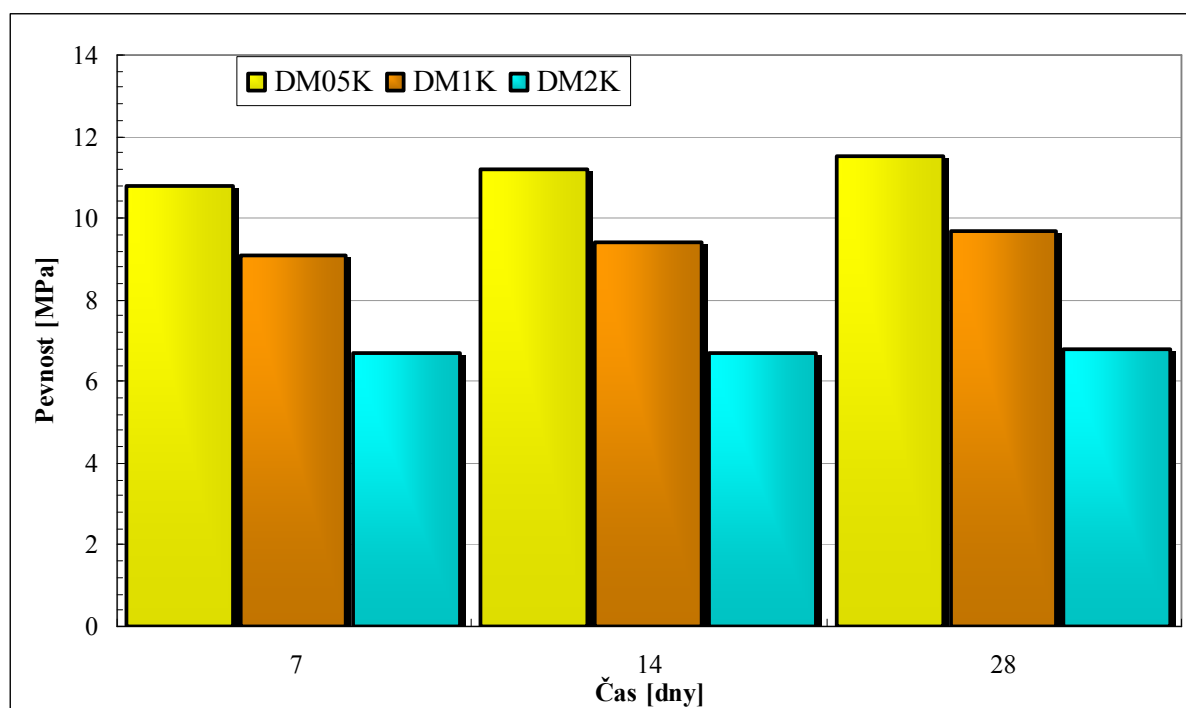
*Graf vývoje pevností v tlaku malt z ložového popele aktivovaných vodním sklem draselným*

Nejvyšší hodnoty pevností dosáhly malty připravené z ložového popele s 5% přidavkem draselného vodního skla. Po 28 dnech NZ vyšplhaly k hodnotám 5,3 MPa v tahu za ohybu a 36,2 MPa v tlaku.

**Tabulka č. 27**

*Pevnosti malt připravených z filtrového popele s přidavkem vodního skla draselného*

Pevnost [MPa]		DM05K	DM1K	DM2K
TzO	7 dní	2,7	2	1,3
	14 dní	2,7	2	1,5
	28 dní	2,8	2,1	1,5
Tlak	7 dní	10,8	9,1	6,7
	14 dní	11,2	9,4	6,7
	28 dní	11,5	9,7	6,8
Objemová hmotnost [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]		1800	1800	1700



**Obrázek č. 42**

*Graf vývoje pevností v tlaku malt z filtrového popele aktivovaných vodním sklem draselným*

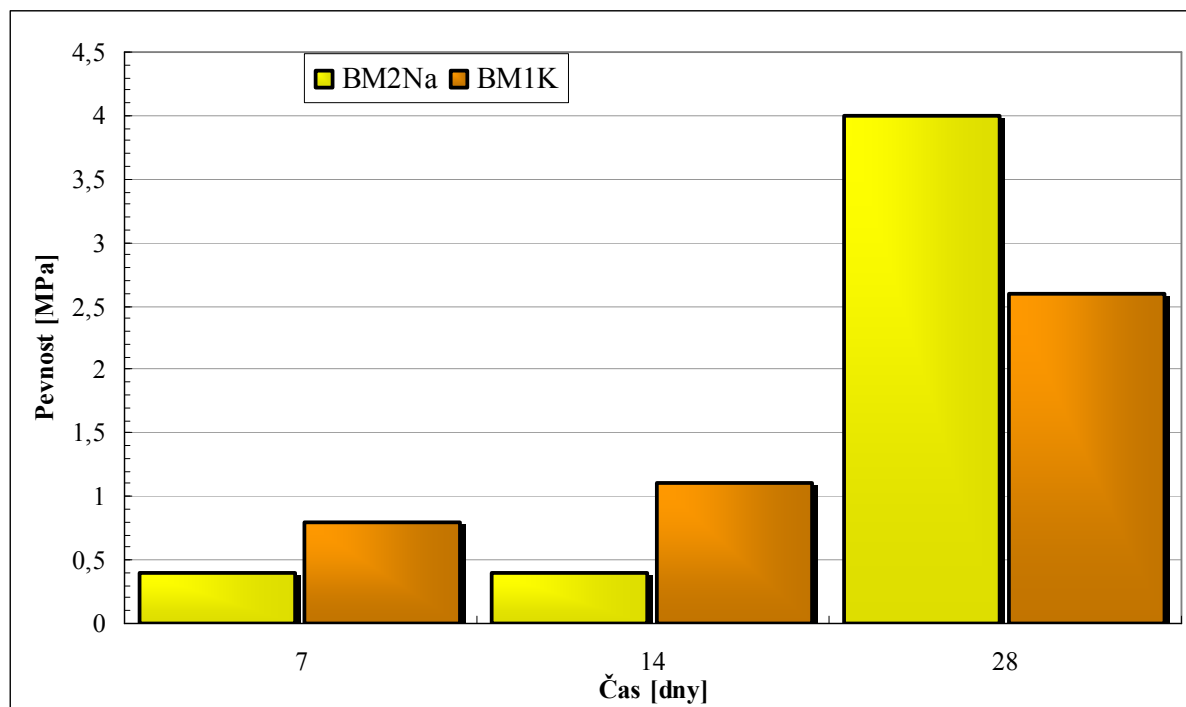
Graf na obrázku č. 44 ukazuje, že nejvyšších hodnot pevností dosáhly malty připravené z filtrového popílku s 5% přidavkem sodného vodního skla, po 28 dnech NZ to je 2,8 MPa v tahu za ohybu a 11,5 MPa v tlaku.

## Vyhodnocení testů na maltách připravených z klasického popele

**Tabulka č. 28**

*Pevnosti malt připravených z klasického popele s přidavkem vodního skla sodného a draselného*

	Pevnost [MPa]	BM2Na	BM2K
TzO	7 dní	0,4	0,4
	14 dní	0,4	1
	28 dní	2,6	1,2
Tlak	7 dní	0,4	0,8
	14 dní	0,4	1,1
	28 dní	4	2,6
Objemová hmotnost [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]		1800	1700



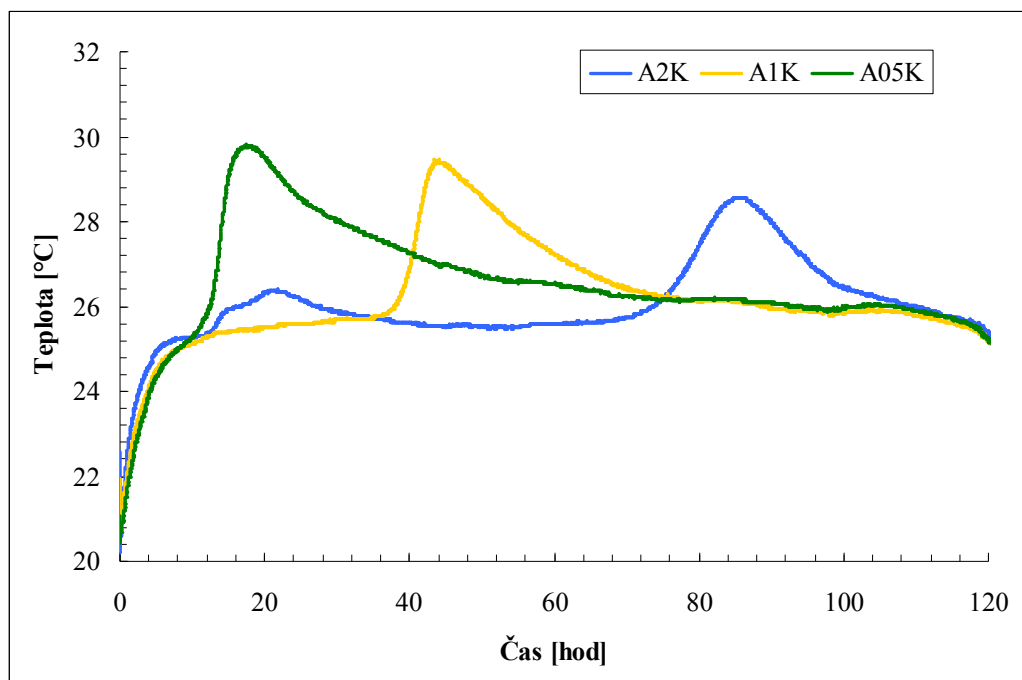
**Obrázek č. 43**

*Graf vývoje pevností v tlaku malt z klasického popele aktivovaných vodním sklem sodným a draselným*

Z grafu na obrázku č. 43 je patrné, že malty připravené z klasického popílku s 20% přidavkem vodního skla (sodného i draselného) se jeví jako nevhodné pro přípravu malt (z důvodu nízkých pevností v tahu za ohybu i tlaku po 28 dnech NZ), neboť pro tvorbu geopolymerních sítí potřebují vyšší pH, které však bylo mírně kyselými písky narušeno.

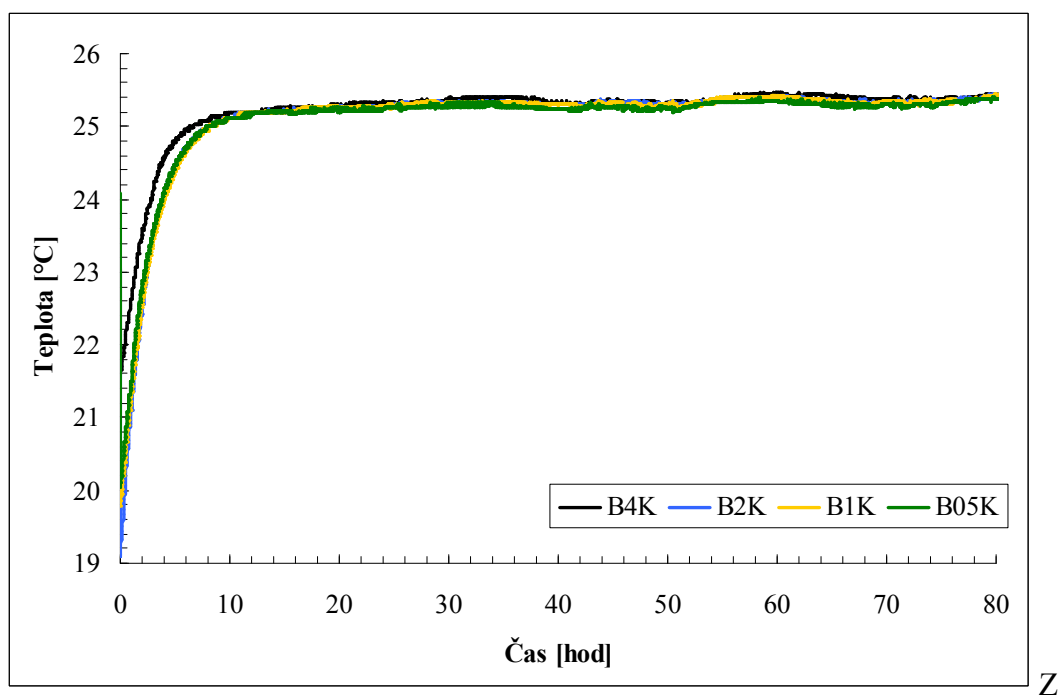
## 4.7 Kalorimetrická měření

Tato část studuje tepelné procesy po hydrataci vybraných past. Diagramy demonstrují vývoj hydratačního tepla v závislosti na čase. K experimentům byly vybrány pasty aktivované draselným vodním sklem a to tak aby byly proměřeny všechny použité druhotné suroviny.



**Obrázek č. 44**

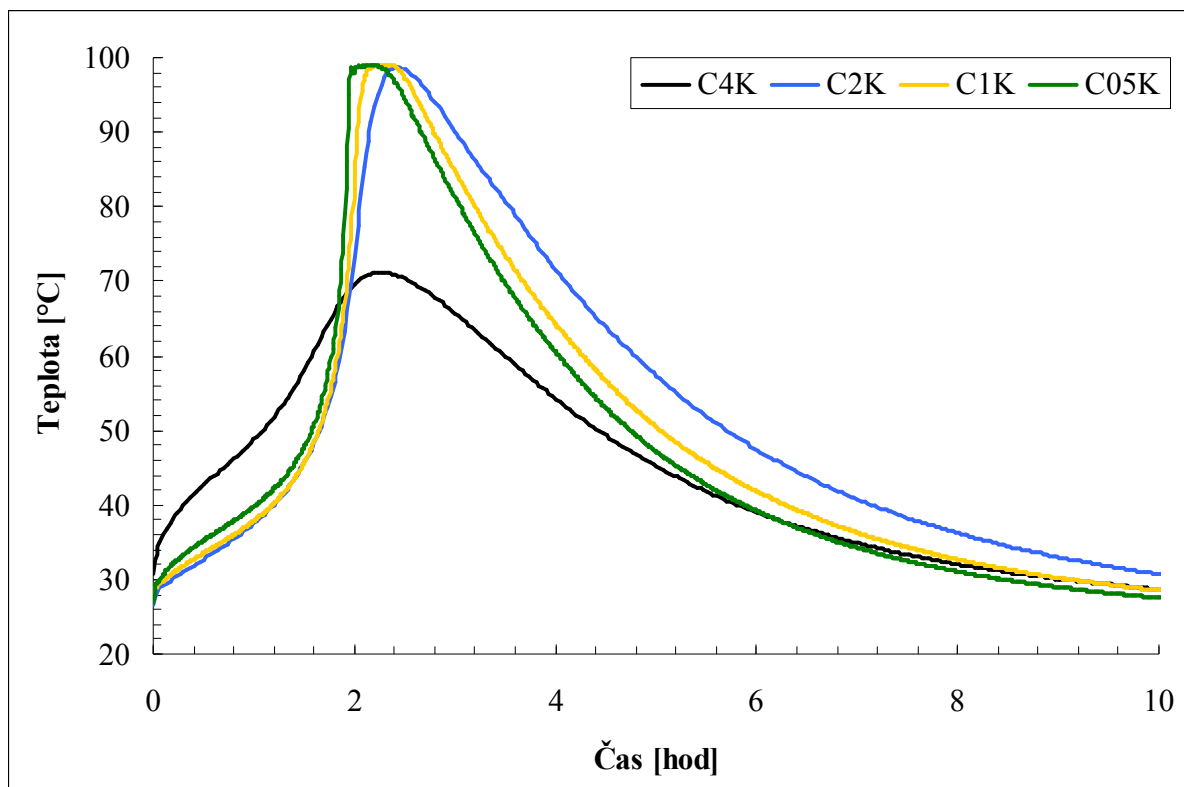
*Záznam z kalorimetrického měření pro pasty z alkalicky aktivované ocelářské strusky*



**Obrázek č. 45**

*Záznam z kalorimetrického měření pro pasty z alkalicky aktivovaného klasického popele*





**Obrázek č. 46**

*Záznam z kalorimetrického měření pro pasty z alkalicky aktivovaného ložového popele*

Z kalorimetrických měření provedených na pastách připravených z alkalicky aktivované ocelářské strusky jednoznačně plyne závislost, že čím více vodního skla do systému bude přidáno tím později začne směs tuhnout. Směs se 40% přídavkem vodního skla začala tuhnout až po více než 120 hodinách, proto již není v grafu na obrázku č. 44 zanesena. Maxima hydratačních teplot jsou téměř shodná.

V případě klasického vysokoteplotního popílku lze tvrdit, že přidané množství vodního skla na počátek tuhnutí vliv nemá. U všech směsí došlo k mírnému nárůstu teploty cca o 5 °C. V takovýchto systémech začne reakce probíhat současně a dle výše uvedených experimentů se zastaví v okamžiku, kdy je spotřebováno přidané množství aktivátoru, avšak po prvotním mírném teplotním nárůstu probíhá již za téměř konstantní teploty.

Jako zástupce fluidních popílků byl zvolen ložový popel, neboť v jeho případě byly změny teplot výraznější vzhledem k vyššímu obsahu volného CaO a anhydritu. Jak udává diagram na obrázku č. 46 je zřejmé, že přídavek vodního skla do určitého množství výrazněji teploty ani počátky tuhnutí neovlivňuje a celý tepelný proces je řízen v podstatě hydratací volného CaO. V případě vysokého přídavku vodního skla (40 %) dojde ke konkurenci klasické hydratace a tvorbou geopolymerní struktury, což se projeví snížením maximální teploty a zvolněním průběhu křivky.

## 5 ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývá problematikou využití sekundárních produktů energetického a metalurgického průmyslu. V dnešní době je stále obrovský podíl těchto druhotných surovin bez zásadního využití a tyto materiály jsou deponovány na skládkách. Jednou z možností jež by mohla vést ke zužitkování těchto materiálů je příprava geopolymerních kompozitů. Za tímto účelem bylo v rámci této práce testováno několik vybraných surovin, které byly aktivovány alkáliemi s cílem vytvořit geopolymerní pojivovou matici.

Testy s alkalickou aktivací samotnými hydroxidy (NaOH, KOH) nevedly k příliš dobrým výsledkům. Bylo zde dosaženo nejvýše 25 MPa v tlaku u klasického popílku, ale kompozity byly popraskané. Všechny vzorky kde bylo použito sodného louhu byly na povrchu pokryty výkvěty. Další velkou nevýhodou byla doba tuhnutí, kdy bylo potřeba ponechat vzorky ve formách nejméně 7 dní, aby je bylo možno odformovat, což je z hlediska využitelnosti v praxi téměř nemožné.

Z toho důvodu bylo přistoupeno k testům s vodními skly (sodné a draselné). Obě vodní skla byla v porovnání s hydroxidy vhodnějšími aktivátory. Při testech se sodným vodním sklem nejlépe dopadly experimenty s klasickým popílkem (44 MPa), avšak i ostatní testované materiály vykazovaly dobré pevnosti v tlaku, ale zde je nutno připomenout, že tyto pevnosti byly plně funkcí složení testovaného materiálu a množství přidaného vodního skla. Pevnosti se pohybovaly u všech testovaných materiálů (ocelářská struska, klasický vysokoteplotní popílek, fluidní ložový popel a fluidní filtrový popel) v rozmezí od 9 do 44 MPa. Úměrně s přidaným množstvím sodného skla se zvyšovalo i množství výkvětů na povrchu vzorků. Můžeme říci, že všechny vzorky byly částečně pokryty výkvěty. Výjimkou byly kompozity připravené z klasického popílku, které ani v jednom případě „nekvetly“.

Při obdobných experimentech s draselným vodním sklem bylo dosaženo lepších výsledků, především co se týká výkvětů. Ty byly u všech připravených vzorků zcela eliminovány. Pevnostní charakteristiky byly opět nejvyšší u kompozitů z klasického popílku (35 MPa) avšak zde je potřeba vzpomenout, že draselné vodní sklo obsahuje méně alkálií a z toho důvodu je velmi pravděpodobné, že při dalším přidavku by bylo u klasického popílku dosaženo vyšších pevností.

Takto odzkoušené pojivové směsi na bázi geopolymérů byly dále testovány jako pojiva v maltách. Předlouhou byla cementářská norma EN ČSN – 197-1 a k 25 % pojiva bylo přidáváno 75 % směsi normových písků (1:1:1; jemný : střední : hrubý). Zde se jako nejvhodnější pojivový systém jevil ložový popel aktivovaný vodním sklem (sodným i draselným), avšak je zde nutno neopomenout fakt, že nejvyšších pevností (35 MPa) bylo dosaženo při nejnižším přidavku alkálií. To znamená že velkou měrou se na pevnostech podílí také volné CaO a anhydrit. Ostatní připravené malty dosahovaly rovněž dobrých pevnostních charakteristik, avšak již v intervalu pro malty charakteristickém 5-10 MPa. Jako nevhodné se aplikace v maltách ukázalo pojivo připravené z klasického popílku, to lze vysvětlit kyselým charakterem písků, neboť klasický popílek potřebuje pro tvorbu geopolymerních sítí větší množství alkálií a to zde bylo eliminováno reakcí části alkálií s mírně kyselým pískem.

Celkově však můžeme konstatovat, že alkalická aktivace v problematice využití druhotných surovin z energetického a metalurgického průmyslu má své opodstatněné místo, neboť mnoho těchto surovin je svým chemickým a fázovým složením k alkalické aktivaci přímo předurčeno.

## 6 POUŽITÁ LITERAURA

- <sup>1</sup> Brandštetr, J., Havlica, J.: *Druhotné suroviny v maltách a betonech pro 21. století*. Silika, 2001. č. 7 – 8, s. 241
- <sup>2</sup> Brandštetr, J., Havlica, J.: Zeolity v maltách a betonech. In *Materiály pro stavbu*, 2000. č. 6, s. 48 – 50.
- <sup>3</sup> Della M., Roy: Alkali-activated cements, Opportunities and challenges. In *Cement and Concrete Research*. The Pennsylvania State University 1998. no. 29, p. 249–254.
- <sup>4</sup> Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., Jalali, S.: Alkali- activated binders: A review. Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanismus and hydration products. In *Construction and Building Materials*. October 2007. pp. 3.
- <sup>5</sup> Opravil, T., Brandštetr, J., Havlica, J., Frank, V.: Geopolymery na bázi metakaolinu aktivovaného sodnými a draselnými sloučeninami. In *Sborník příspěvku semináře Metakaolin 2008. Brno 20. března 2008*. Brno: 2008. s. 80-86, ISBN 978-80-214-3582-7.
- <sup>6</sup> Xu, H., Van Deventer, J.S.J.: *The geopolymerisation of alumino-silicate minerals*. The University of Melbourne, 1999.
- <sup>7</sup> Brandštetr, J., Havlica, J., Opravil, T.: Composite Materials with Geopolymeric Matrix. Ancient, Present and Future. In 3<sup>rd</sup> International Conference on Alkali Activated Materials Research, Production and Utilization, Prague 21.-22. June 2007
- <sup>8</sup> Škvára, F.: *Alkalicky aktivované materiály geopolymery*. VŠCHT Praha 2007
- <sup>9</sup> Současný stav výzkumu v oblasti geopolymérů. Praha: Česká rozvojová agentura, 2005. s. 6.
- <sup>10</sup> Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomas, J., Jalali, S.: Alkali activated binders, Part 2. About materials and binders manufacture. *Construction and Building Materials*, 2007. pp. 3–6.
- <sup>11</sup> Huřa, J.: *Příprava a vlastnosti geopolymérů na bázi metakaolinu alkalickou aktivací*. Diplomová práce. Brno: FCH VUT, 2005. s. 59.
- <sup>12</sup> Chatterji, S., a kol.: Alkali–silica reaction Danish experience. In: *Swamy RN, Reaction in concrete*. London: Blackie;1992. p. 188–207.
- <sup>13</sup> Tadros, ThF, Lyklema, J.: *Adsorption of potential-determining ions at the silica aqueous electrolyte interface and the role of some cations*. *Electrochem Chem* 1968;17:267–275.
- <sup>14</sup> Chatterji, S.: *Chemistry of alkali–silica reaction and testing of aggregates*. Frederiksberg. 15 March 2005.
- <sup>15</sup> Tsuneki, I., Nasazuji, M.: *Modified model of alkali-silica reaction*. Hokkaido University, 2007
- <sup>16</sup> Kizling, J.: *Technologie chemických látek*. Brno: VUTIUM, 2005.
- <sup>17</sup> Hlaváč, J.: *Základy technologie silikátů*. Praha: SNTL 1998. s. 516.
- <sup>18</sup> Škvára, F.: *Technologie anorganických pojiv I*. Praha, 1995.
- <sup>19</sup> Antoš, P., Burian, A.: *Vodní sklo. Výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Ústí nad Labem: Silchem s.r.o., 2002.
- <sup>20</sup> Růžičková, Z., Srb, J., Mayerová, M.: *Popílky – jejich úprava a využití*. Praha: Knižnice Technika rudného hornictví a úpravnictví, svazek 27, Ústav pro výzkum rud. Oborové středisko technickoeconomických informací, 1983.
- <sup>21</sup> Brandštetr, J., Havlica, J.: Phase Composition of Solid Residues of Fluidized Bed Coal Combustion, Quality Tests and Application Possibilities. In *Chemical Papers*, 1996. 50, č. 4, s. 188–194.
- <sup>22</sup> <http://sborniky.energetik.cz/hlavni.html>.

---

<sup>23</sup> Mikulíková, R.: *Možnosti chemické aktivace tuhých zbytků fluidního spalování*. Diplomová práce. Brno: FCH VUT, 2002. s.11.

<sup>24</sup> Evidenční listy produktů Dalkia a.s, *Divize Teplárna Olomouc* 2004.

<sup>25</sup> Motz, H., Geisler, J.: *Products of steel slags an opportunity to save natural resources*. Duisburg 2001.

<sup>26</sup> Adolf, Z., Bažan, J.: *Utilization of metallurgical slags as raw material basis for preparation of alkali activated materials*. VŠB Ostrava 2007

<sup>27</sup> ČSN 72 2117: 1970. *Stanovení pevnosti cementu*. Praha: Vydavatelství Úřadu pro normalizační měření. 1970. s. 1–7.

<sup>28</sup> Brandštetr, J., Havlica, J., Polcer, J., Krátký, J., Holešínský, R.: Possibilities of the use of isoperibolic calorimetry for assessing the hydration behavior of cementitious systems. In *Cement and Concrete Research*, č. 31, 2001. p. 941-947.